

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

Oxidación en fase líquida de hidrocarburo aril-alifáticos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pedro J. Martínez de la Cuesta

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 146

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303517368

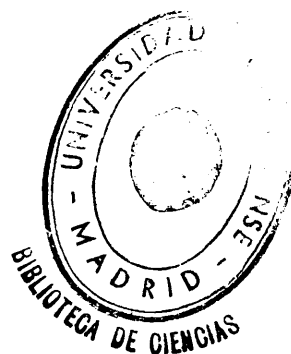
**OXIDACION EN FASE LIQUIDA DE
HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS**

X-53-044292-1

TESIS DOCTORAL

por

PEDRO J. MARTINEZ DE LA CUESTA



Q-7513

R.410.659

**Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1971**

El presente trabajo de investigación se realizó en la Cátedra de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, al que agradezco sinceramente la orientación, el estímulo y la ayuda que en todo momento me ha dispensado.

También he de expresar mi gratitud a todas las personas que me han ayudado a realizar este trabajo y especialmente a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada para la adquisición del material y las becas que me otorgaron durante el desarrollo de mi trabajo.

I N D I C E
=====

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1 GENERALIDADES	5
2.2 PEROXIDOS	9
2.2.1 Tipos y estructuras	11
2.2.2 Síntesis de hidroperóxidos	12
2.2.2.1 Autoxidación de hidrocarburos ..	12
2.2.2.2 Oxidación de compuestos organo- metálicos	14
2.2.2.3 Alquilación del agua oxigenada .	15
2.2.3 Análisis de los peróxidos	16
2.2.3.1 Análisis yodométrico	16
2.2.3.2 Análisis polarográfico	17
2.2.3.3 Análisis por espectrofotometría infrarrojo	18
2.2.4 Reacciones de los peróxidos	18
2.2.4.1 Reacciones de epoxidación	19
2.2.4.2 Iniciadores de las reacciones de polimerización	20
2.2.4.3 Oxidación de cetonas a esteres .	21
2.2.4.4 Reacciones de los peróxidos con los reactivos de Grignard	21

2.2.4.5 Reacciones de peróxido-metal..	22
2.3 INICIADORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA.	23
2.4 CATALIZADORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA	25
2.5 INHIBIDORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA.	27
2.6 FACTORES DE SEGURIDAD Y SALUBRIDAD	29
2.7 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	31
3. APARATO	36
3.1 REACTOR (R-I)	36
3.2 REACTOR (R-II)	38
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	42
4.1 PRODUCTOS USADOS	42
4.1.1 Productos comerciales	42
4.1.2 Productos sintetizados	43
4.2 PROCEDIMIENTO OPERATIVO	44
5. RESULTADOS	46
5.1 OXIDACION DIRECTA DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS EN FASE LIQUIDA	47
5.1.1 Oxidación del metil-benceno con oxígeno molecular	

5.1.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos	47
5.1.1.2 Experimentos realizados	48
5.1.2 Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular	48
5.1.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos	48
5.1.2.2 Experimentos realizados	49
5.1.3 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular	59
5.1.3.1 Características comunes a este grupo de experimentos	59
5.1.3.2 Experimentos realizados	59
5.2 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON NAFTENATO DE COBALTO EN EL REACTOR (R-I)	65
5.2.1 Oxidación del metil-benceno con oxígeno molecular	65
5.2.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos	65
5.2.1.2 Experimentos realizados	70
5.2.2 Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular	70
5.2.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos	70
5.2.2.2 Experimentos realizados	70
5.2.3 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular	71

5.2.3.1 Características comunes a este grupo de experimentos.....	71
5.2.3.2 Experimentos realizados	78
5.3 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS, CON NAFTENADO DE COBALTO EN EL REACTOR (R-II)	78
5.3.1 Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular	85
5.3.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos	85
5.3.1.2 Experimentos realizados	85
5.3.2 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular	94
5.3.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos	94
5.3.2.2 Experimentos realizados	94
5.4 OXIDACION DEL ETIL-BENCENO A 100°C VARIANDO LA RELACION: ml catalizador/1 hidrocarburo	110
5.4.1 Características comunes a este grupo de experimentos	110
5.4.2 Experimentos realizados	110
5.5 OXIDACION REALIZADA CON OTROS CATALIZADORES	119
5.5.1 Oxidación del etil-benceno a 100°C	119
5.5.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos	119
5.5.1.2 Experimentos realizados	122
5.5.2 Oxidación del isopropil-benceno a 100°C ...	122

5.5.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos	122
5.5.2.2 Experimentos realizados	131
5.6 AISLAMIENTO DEL HIDROPEROXIDOS	131
5.7 SINTESIS DE LOS CATALIZADORES	138
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	139
6.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	139
6.1.1 Productos posibles en la oxidación	139
6.1.1.1 Oxidación del metil-benceno	139
6.1.1.2 Oxidación del etil-benceno	140
6.1.1.3 Oxidación del isopropil-benceno ...	141
6.1.2 Oxidación directa	141
6.1.2.1 Oxidación del metil-benceno	141
6.1.2.2 Oxidación del etil-benceno	142
6.1.2.3 Oxidación del isopropil-benceno ...	142
6.1.3 Oxidación con naftenado de cobalto en el reactor (R-I)	145
6.1.3.1 Oxidación del metil-benceno	145
6.1.3.2 Oxidación del etil-benceno	145
6.1.3.3 Oxidación del isopropil-benceno ...	147
6.1.4 Oxidación con naftenado de cobalto en el reactor (R-II)	147
6.1.4.1 Oxidación del etil-benceno	147
6.1.4.2 Oxidación del isopropil-benceno ...	150
6.1.5 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-II) variando la relación mlNafco/l EB ..	150

6.1.6	Oxidaciones con otros catalizadores	153
6.1.6.1	Oxidación del etil-benceno	153
6.1.6.2	Oxidación del isopropil-benceno	153
6.2	OXIDACION DE LOS HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS EN FASE LIQUIDA	153
6.2.1	Secuencia de reacciones	154
6.2.2	Hipótesis simplificativas	156
6.2.2.1	Estado "cuasi-estacionario"	156
6.2.2.2	Longitud de la cadena	157
6.2.3	Cálculo de la velocidad global de formación de hidropéroxido	159
6.2.4	Simplificaciones	161
6.2.4.1	Presiones parciales de oxígeno pequeñas	161
6.2.4.2	Presiones parciales de oxígeno elevadas	162
6.2.5	Evaluación de la velocidad de generación de radicales libres: r_i	165
6.2.5.1	Evaluación directa de r_i	165
6.2.5.2	Evaluación indirecta de r_i	165
6.3	OXIDACION DIRECTA DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS	165
6.3.1	Primera etapa del proceso: Concentración reducida del hidropéroxido	165
6.3.1.1	Oxidación del etil-benceno	167

6.3.1.2 Oxidación del isopropil-benceno ...	177
6.3.2 Segunda etapa del proceso: Concentraciones elevadas del hidroperóxido	185
6.3.2.1 Oxidación del etil-benceno	187
6.3.2.2 Oxidación del isopropil-benceno ...	190
6.4 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON NAFTENATO DE COBALTO	190
6.4.1 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-I)	195
6.4.2 Oxidación del isopropil-benceno en el reactor (R-I)	195
6.4.3 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-II)	196
6.4.4 Oxidación del isopropil-benceno en el reactor (R-II)	196
6.4.5 Oxidación del etil-benceno variando la relación ml catalizador/l EB	198
6.5 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON OTROS CATALIZADORES	200
6.5.1 Oxidación del etil-benceno	200
6.5.2 Oxidación del isopropil-benceno	200
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	201
8. APENDICE	205
8.1 APARATOS. DETALLES Y ACCESORIOS	205
8.1.1 Termostato	205

8.1.2 Calibrados de los diafragmas medidores	205
8.1.3 Manómetros	218
8.1.4 Válvulas	218
8.1.5 Aparato para el análisis del hidroperóxido	218
8.2 AUTOXIDACION. CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELO- CIDAD DE FORMACION DEL HIDROPEROXIDO	220
8.3 CANTIDADES DE CATALIZADOR UTILIZADAS	222
8.4 METODOS DE ANALISIS	224
8.4.1 Análisis yodométrico. Distintas formas de expresión de la concentración del hidrope- róxido	224
8.4.2 Análisis espectrofotométrico	227
8.4.2.1 Generalidades sobre la espectrofo- tometría infrarroja.....	227
8.4.2.2 Análisis cualitativo de los produc- tos resultantes de la oxidación de los hidrocarburos utilizados	229
8.4.2.3 Análisis cuantitativo	235
8.4.2.4 Método utilizado en la medida de las absorbancias	237
8.4.2.5 Rectas de calibrado para la deter- minación cuantitativa de la aceto- fenona	245
8.4.2.6 Rectas de calibrado para la deter- minación cuantitativa del α -metil- bencil alcohol	263
8.4.2.7 Rectas de calibrado para la deter- minación cuantitativa del 2-fenil, 2-propanol	263
BIBLIOGRAFIA	279

1. RESUMEN

En la presente memoria se informa sobre los resultados alcanzados al investigar la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida sin y con catalizador.

El estudio de la oxidación de hidrocarburos en fase líquida, particularmente la de los aril-alifáticos, es de considerable interés tanto desde un punto de vista teórico, a fin de contribuir al conocimiento de la complicada cadena de reacciones (de iniciación, propagación, terminación, ramificación degenerada y moleculares) que se desarrollan, como, desde un punto de vista práctico, con miras a la obtención de monómeros para la fabricación de fibras sintéticas, plásticos, etc., a la producción de detergentes y disolventes, y a la producción de compuestos intermedios, los hidroperóxidos, tan útiles en reacciones de polimerización, por ser generadores de radicales libres y compuestos oxidantes de elevada selectividad. La importancia de los peróxidos orgánicos se refleja en el considerable aumento de las publicaciones sobre los mismos y, en general, sobre la oxidación de hidrocarburos en fase líquida en los últimos veinte años. Gran parte de estas publicaciones constituyen patentes sobre procesos de aplicación industrial de determinados compuestos peroxídicos, por ejemplo, la obtención de fenol a partir de isopropil-benceno, vía hidroperóxido del mismo, primero en la URSS y posteriormente en muchos otros países.

No obstante el ingente número de publicaciones y patentes, la oxidación de los hidrocarburos en fase líquida está todavía inadecuadamente estudiada, no solo por la imprecisión de muchos datos, sino por la falta de reproducibilidad de los mismos. Por ello se consideró que resultaba interesante el desarrollo de un programa de investigación sobre la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos, prestando especial interés a la naturaleza del carbono que sirve de unión entre la cadena alifática y el núcleo aromático, carbono que como se sabe puede ser: primario, secundario o terciario. Los hidrocarburos: metil-benceno, etil-benceno e isopropil-benceno (cumeno), constituirían excelentes ejemplos de tales posibilidades. En esta memoria se da cuenta de la investigación desarrollada, a fin de esclarecer el mecanismo y obtener datos cinéticos suficientes para la evaluación cuantitativa del proceso. A tal fin se trabajó con dos reactores:

- a) Reactor (R-I), tipo tanque, con agitador mecánico, de dos litros de capacidad.
- b) Reactor (R-II), múltiple, de quince unidades, de cincuenta mililitros de capacidad cada una, agrupadas en cinco series de tres de ellas. El conjunto se encontraba termostatzado con una oscilación de temperatura inferior a 1°C.

Puestos a punto los métodos analíticos para la determinación cuantitativa del hidroperóxido y de los otros productos de reacción (alcoholes y cetonas) se realizaron experimentos de oxidación directa de 50 a 400 horas de duración con los tres hidrocarburos citados. Se alcanzaron rendimientos del 20% para el hidroperóxido de etil-benceno, y del 40% para el hidroperóxido de isopropil-benceno. A continuación se efectuaron experimentos con los catalizadores naftenatos de cobalto, estearato de cobalto y estearato de manganeso.

De acuerdo con los mecanismos propuestos por diversos autores: Semenov, Bolland, Bateman, Emanuel, etc., para la oxidación de hidrocarburos en fase líquida, se estableció una ecuación generalizada para la oxidación de hidrocarburos, tanto para la oxidación de hidrocarburos con presiones de oxígeno reducidas como con presiones de oxígeno elevadas.

La ecuación general para presiones elevadas de oxígeno no coincide con la establecida por Bolland-Bateman para la oxidación de olefinas en tales condiciones.

Cuando se tuvieron en cuenta las reacciones de ramificación de la cadena (descomposición del hidroperóxido en nuevos radicales libres que contribuirán a la propagación de la cadena, acelerando el proceso de formación del hidroperóxido) se pudo explicar el mecanismo de la oxidación en sus dos etapas, es decir, tanto para concentraciones reducidas de hidroperóxido como para concentraciones elevadas del mismo, llegándose en ambos casos a ecuaciones de velocidad concretas. Los experimentos de oxidación directa (autooxidación) del etil-benceno y del isopropil-benceno permitieron comprobar el mecanismo establecido y evaluar las constantes específicas de la velocidad de formación y descomposición del hidroperóxido, así como las respectivas energías de activación para los dos compuestos estudiados.

Mediante el mecanismo establecido para la oxidación directa de hidrocarburos y con la hipótesis de que el catalizador sólo actúa acelerando las reacciones de ramificación de la cadena, es decir, acelerando la descomposición del hidroperóxido en radicales libres que propagan la cadena, se llegó a otra ecuación de velocidad de formación del hidroperóxido en presencia de sales de metales pesados de valencia variable (cobalto y manganeso). Esta ecuación contiene cuatro parámetros (dos coeficientes estequiométricos de la reacción del hidroperóxido con el catalizador y dos constantes específicas de las velocidades de forma-

ción y descomposición del hidropéroxido) y expresa la velocidad global de formación del hidropéroxido en función de la concentración del catalizador.

Se llegó a la conclusión de que el cobalto, en forma de sal orgánica soluble, es el catalizador idóneo para la formación del hidropéroxido del isopropil-benceno, mientras que no lo es para la formación del hidropéroxido del etil-benceno.

El uso de los reactores (R-I) y (R-II) de distinto volumen -(R-I) es veinte veces mayor que el (R-II)- puso de manifiesto en las oxidaciones catalizadas un efecto positivo del aumento de la relación superficie/volumen de la vasija de reacción, sobre la velocidad de formación del hidropéroxido del isopropil-benceno. Tal aumento resultó desfavorable para la formación del hidropéroxido del etil-benceno.

Se demostró también la mayor eficacia del ión cobalto respecto del ión manganeso como catalizadores de oxidación. Por último se consiguió el aislamiento de los hidropéroxidos de etil-benceno e isopropil-benceno puros a partir de sus sales sódicas.

2. INTRODUCCION

2.1 GENERALIDADES

La oxidación es uno de los procesos más importantes de la industria química, con miras a la transformación de los compuestos hidrocarbonados, en otros productos orgánicos de interés (1) y (2).

Dentro de este tipo de procesos, los desarrollados en fase líquida han alcanzado, si cabe, mayor interés, pues permiten la producción de una gama más extensa de productos a partir de reaccionantes más variados y en condiciones menos severas que las correspondientes a los procesos en fase gaseosa.

Las oxidaciones en fase líquida se caracterizan por que, tanto los reaccionantes como los productos intermedios y finales están presentes en la fase líquida, a la que se alimenta oxígeno puro o diluido con otros inertes u otro compuesto oxidante. El oxígeno no reaccionado, los gases inertes y los productos de degradación (CO_2 , por ejemplo) pasan de la fase líquida a la gaseosa.

En general, las oxidaciones en fase líquida se llevan a cabo a temperaturas muy inferiores a las utilizadas en las oxidaciones en fase gaseosa. Debido a esta circunstancia, disminuye el número de subproductos, alcanzándose, por tanto,

selectividades y rendimientos superiores. La viabilidad y extensión de las oxidaciones en fase líquida dependen de los siguientes factores:

- (a) Naturaleza del material a oxidar.
- (b) Concentración del mismo.
- (c) Presencia de catalizadores (sales metálicas generalmente).
- (d) Presencia de inhibidores de la oxidación.
- (e) Temperatura.
- (f) Presión parcial de oxígeno.

En los procesos de oxidación en fase líquida, la utilización de aire en vez de oxígeno dificulta el control de la temperatura y con ello el diseño del reactor adecuado.

Por el contrario, la utilización de oxígeno determina un menor volumen de los productos de reacción gaseosos y un aumento de la velocidad de reacción. Como quiera que el aumento del número y capacidad de instalaciones industriales de producción de oxígeno ha motivado el abaratamiento del mismo, crece la tendencia al empleo del oxígeno puro en los procesos de oxidación.

La mayor parte de los trabajos sobre oxidación de hidrocarburos en fase líquida (3 - 9) coinciden en que los compuestos intermedios de naturaleza peroxídica juegan un importante papel. Así pues, esta circunstancia habrá que tenerla muy presente en toda investigación sobre mecanismo y cinética de la oxidación de hidrocarburos en fase líquida.

El primer peróxido orgánico sintetizado en el laboratorio fue del tipo di-acilo. B.C. Brodie, dio a conocer en 1.858 (10) la preparación del benzoil-peróxido, a partir del cloruro

de benzoilo y del peróxido de bario hidratado. El peróxido de benzoilo fue también el primero que se produjo comercialmente, y sigue siendo muy utilizado en la actualidad. Las firmas "Dutch de Noury" y "Van der Lande", primero y "Lucidol Division of Wallace & Tiernan Inc." después, fabricaron este peróxido como agente decolorante de los aceites vegetales.

Cronológicamente los peróxidos de mayor interés comercial han sido:

- Peróxido de benzoilo. Dado a conocer por B.C. Brodie en 1858 (10). Comercializado por "Lucidol Division of Wallace & Tiernan Inc."

- Peróxido de lauroilo. Comercializado por "Lucidol" en 1873 (10).

- Hidroperóxido de t-butilo. Dado a conocer por Milas y Harris en 1938 (10). Patente Research Corp. en 1939. Comercializado en solución al 65% por "Mass. Pharmaceutical Corp." en 1938. Idem por la "Union Bay State Chemical Co." en 1943.

- Peróxido de diterbutilo. Dado a conocer en 1946 (10) por Milas y Surgenov. Comercializado por la "Union Bay State Chemical Co." en 1943. Patente Shell Development Co. en 1946.

- Perbenzoato de ter-butilo. Dado a conocer por Milas y Surgenov en 1946 (10). Comercializado por la "Union Bay State Chemical Co." en 1946. Patente Research Corp. en 1951.

- Peróxido de acetilo. Dado a conocer por B.C. Brodie en 1863 (10). Comercializado como solución por BECCO en 1944. Solución patentada por BECCO en 1949.

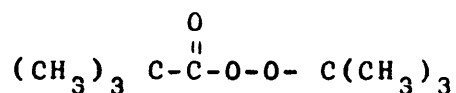
- Isopropil-benceno hidroperóxido. Dado a conocer por Hock y Lang (10) en 1944. Comercializado por "Hercules Powder Co." en 1948.

- Peroxi-dicarbonato de diisopropilo. Patente Pittsburgh Plate Glass en 1945 (10). En comercio (P.P.G.) desde 1947.

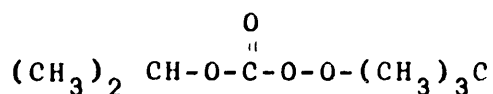
- Peróxido de dicumilo. Patente "Hercules Powder Co." en 1954 (10). Comercializado por (H.P.Co.) en 1954.

Modernamente entre los peróxidos de mayor interés práctico pueden citarse (10):

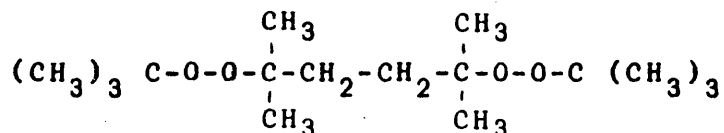
Peróxido de t-butilo:



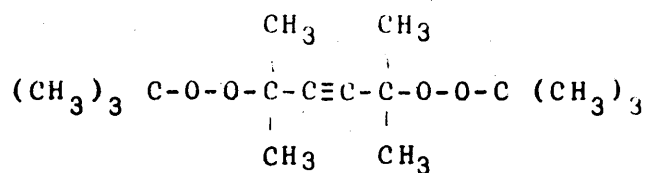
Peróxido pivalato de t-butilo, carbonato de isopropilo:



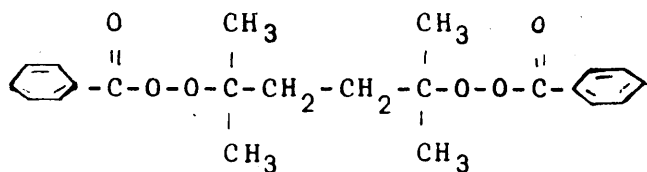
2-5 dimetil, 2,5, di(t-butil peroxi)hexano:



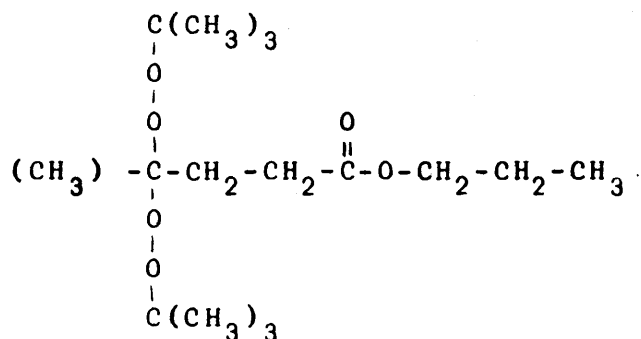
2-5,dimetil,2,5,di(t-butil peroxi) hexino-3:



2-5,dimetil hexil,2,5-di(peroxi-benzoato):



4,4-bis(t-butil peroxi)valeriato de n-butilo.

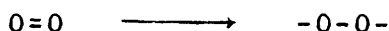


2.2 PEROXIDOS

Pueden definirse como compuestos con oxígeno activo, caracterizados por la posesión del grupo $\text{O}_2^=$ y que pueden ser considerados como derivados del agua oxigenada por sustitución de uno o de sus dos átomos de hidrógeno por radicales orgánicos. Así pues, la función peroxídica consta de dos átomos de oxigeno unidos uno a otro por un enlace simple.

En la oxidación en fase líquida de los compuestos orgánicos, la mayor parte de los trabajos (3-9) coinciden en que, generalmente, la primera etapa de la oxidación consiste en la formación de un compuesto con oxígeno activo: el peróxido.

La teoría peroxídica fue formulada en 1896 por Backh (11) y Engler (12), quienes supusieron que la molécula de oxígeno es pasiva en su estado normal, siendo difícil, desde un punto de vista energético, su activación por disociación de sus átomos. Sin embargo, la activación de una molécula de oxígeno es mucho más fácil si sólo se disocia uno de los enlaces entre sus átomos:



Este tipo de activación parece suceder en el caso de oxidaciones de sustancias que reaccionan fácilmente con oxígeno, como los hidrocarburos, originándose como productos primarios de la oxidación los compuestos que en general se denominan *Peróxidos*.

Este aspecto de la teoría peroxídica ha sido comprobado por numerosos investigadores como Ivanov (13), Rieche (14) y otros (3), quienes encontraron hidroperóxidos como productos de la oxidación de varios hidrocarburos determinando su estructura.

El desarrollo de la teoría peroxídica implicó lógicamente el mecanismo de las reacciones en cadena. En 1927 Bäckstrom (15) demostró el mecanismo en cadena al estudiar la oxidación fotoquímica en fase líquida de los aldehídos habida cuenta de los elevados rendimientos cuánticos alcanzados.

Unos años después, en 1937, N.N.Semenov (3), formuló la teoría de las reacciones en cadena ramificada que explica las características cinéticas de la oxidación de sustancias orgánicas con oxígeno molecular.

2.2.1 Tipos y estructuras

A continuación se resumen los peróxidos encontrados en las oxidaciones de los distintos compuestos orgánicos, relacionándolos con compuestos orgánicos conocidos de estructura análoga:

Hidroperóxidos: ROOH Alcohol: ROH

Peroxiácido, perácido o acilperóxido: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OOH}$ Acido: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$

Dialkil peróxido: $\text{R}-\text{OO}-\text{R}$ Eter: $\text{R}-\text{O}-\text{R}$

Peroxiéster o peréster: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OO}-\text{R}$ Ester: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OR}$

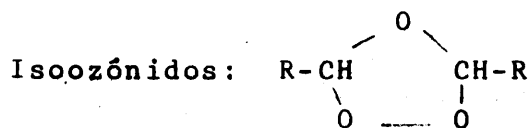
Peroxiderivados de aldehídos y cetonas: $\text{HO}-\overset{\overset{\text{HO}}{\diagup}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{OOH}$ Forma hidratada de aldehídos y cetonas: $\text{HO}-\overset{\overset{\text{HO}}{\diagup}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{R}$

Diacilperóxido (Alifático): $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$ Anhídrido: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$

Diacilperóxido (Aromático): $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$ Anhídrido: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$

Otros compuestos orgánicos con oxígeno activo que pueden incluirse como clase especial de peroxicompuestos son:





Los radicales R pueden ser:

- a) Alifáticos (primarios, secundarios, terciarios,)
- b) Alicíclicos
- c) Aromáticos
- d) Heterocíclicos
- e) Organo-metálicos

Por otra parte, puede afirmarse que no existe evidencia alguna de compuestos peroxi-aromáticos, conteniendo el grupo -O-O- directamente unido al anillo aromático (16-18), como por ejemplo, el difenil peróxido: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-O-C}_6\text{H}_5$; ya que todos los peróxidos aromáticos tienen uno o varios átomos entre el grupo peróxido y el anillo aromático.

2.2.2 Síntesis de hidroperóxidos

En general se pueden obtener por los siguientes métodos:

2.2.2.1 Autoxidación de hidrocarburos

Se entiende por autoxidación la reacción espontánea entre el oxígeno puro (o atmosférico) y los compuestos orgánicos. Se desarrolla en condiciones suaves, pero la luz, el calor, la concentración de oxígeno y la presencia de catalizadores e inhibidores parecen afectar la reacción de distinto modo.

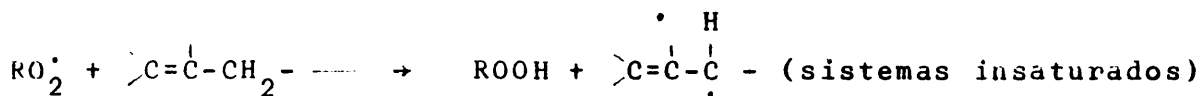
La autoxidación se puede interpretar como una cadena de reacciones en donde los productos intermedios son radicales

libres (4-9, 19-20, 21-22).

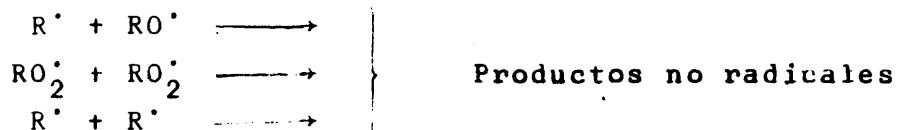
Iniciación de la cadena:

Iniciador o catalizador \rightarrow R^{\bullet}

Propagación:



Terminación:



El iniciador puede ser un peróxido, un azocompuesto o el mismo hidrocarburo, al ser transformado o excitado a radical libre por medio de catalizadores, luz, calor, .. etc.

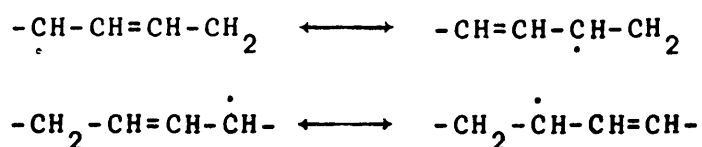
El radical libre se oxida a un peroxi-compuesto que a su vez toma hidrógeno del hidrocarburo para formar el hidroperóxido. Así se regenera el radical libre, estableciéndose el ciclo de propagación de la cadena.

La interacción entre los radicales libres para dar productos normales puede terminar la cadena reacciones.

El orden de reactividad de los átomos de hidrógeno unidos al carbono es el siguiente:

Carbono terciario > carbono secundario > carbono primario

La autooxidación para originar hidroperóxidos en el caso de enlaces C-H, con carbonos terciarios, se desarrolla con mucha mayor facilidad y rendimiento que cuando se trata de enlaces C-H con carbonos primarios. Aunque en los sistemas insaturados la iniciación de la cadena de reacciones puede consistir en la adición del oxígeno al doble enlace, lo normal es que el ataque oxidativo se produzca por el carbono α respecto al doble enlace. La velocidad de oxidación para los sistemas insaturados es mucho mayor que para sistemas saturados. El radical alílico se estabiliza por resonancia:



Originándose así una mezcla de hidroperóxidos isómeros. A esta isomerización se deben los diversos isómeros en el caso del hidroperóxido del oleato de metilo (20).

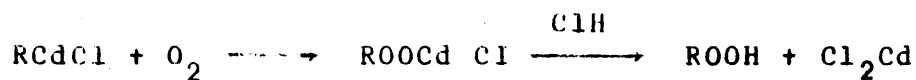
2.2.2.2 Oxidación de compuestos organo-metálicos

Los compuestos organo-metálicos se oxidan a hidroperóxidos. Walling y Buckler (17), prepararon con éxito hidroperóxidos por la oxidación de compuestos de Grignard a -70°C en solución etérea:



A temperaturas más altas el compuesto de Grignard reduce al pe
róxido organometálico intermedio.

También se han utilizado los compuestos de alquil-cad
mio para obtener por oxidación hidroperóxidos (23) y (24):

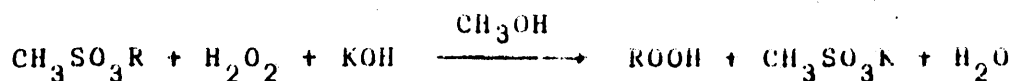


2.2.2.3 Alquilación del agua oxigenada

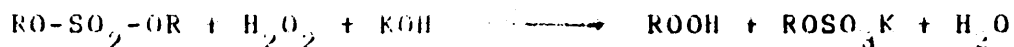
Los grupos electronegativos como sulfonatos o haluros
polarizan el átomo de carbono adyacente para permitir el ataque
por el peróxido de hidrógeno o el anión hidroperóxido:



Mediante metano sulfonato de alquilo por perhidróli-
sis en medio alcalino se han obtenido hidroperóxidos de n-alqui
lo (25-27):



La baja solubilidad de los metanos sulfonatos de cade
na larga motivan los bajos rendimientos con derivados de cadena
larga. La perhidrólisis en medio básico de los sulfonatos de dial-
quilo para producir hidroperóxidos se limita a los cuatro prime-
ros términos de la serie (28-30):



Transformándose en hidroperóxido solamente la mitad de
la molécula. Mediante haluros de alquilo: cloruros y bromuros, se

han obtenido por perhidrólisis en medio alcalino hidroperóxidos primarios y secundarios:



La perhidrólisis es rápida si el halógeno está activado por un sistema alílico o aril-alílico.

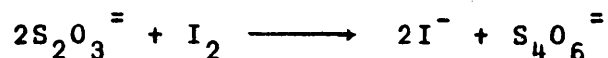
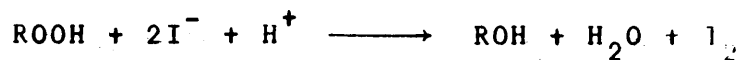
2.2.3 Análisis de los peróxidos

La estructura de los peróxidos determina la reactividad química y las propiedades físicas del grupo peróxido.

Fundamentalmente son tres las técnicas para el análisis de los peróxidos:

2.2.3.1 Análisis yodométrico

El procedimiento implica la reacción del peróxido con un disolvente que contiene el ión yoduro y la valoración del yodo liberado con disolución normalizada de tiosulfato sódico:



(Se puede apreciar que 1 mol de peróxido libera un mol de yodo)

Se han desarrollado muchas técnicas yodométricas para la determinación cuantitativa de los diferentes peróxidos(31-36).

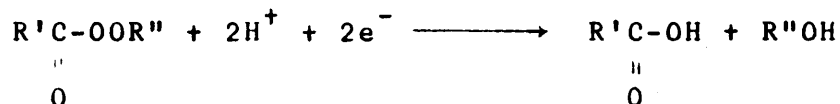
Los disolventes más utilizados son: ácido acético, alcoh^{ol} isopropílico y acetona; siendo el yoduro sódico, yoduro po

tásico o el ácido yodhídrico los compuestos suministradores del ión yoduro. Como los peróxidos de dialquilo reaccionan muy lentamente con el ión yoduro, se utilizan sales de hierro para acelerar la reacción (37). Se ha encontrado que el orden de reactividad de los diferentes peróxidos respecto al ión yoduro para liberar yodo es el siguiente (38) y (39):

peróxido de diter-butilo < peróxido de dialquilo y
peroxicetona < peréster de t-butilo < hidroperóxido < peróxidos de acilo < perácidos.

2.2.3.2 Análisis polarográfico

La polarografía constituye una de las mejores técnicas para el análisis de los peróxidos (40-42). La reducción del peróxido se efectúa por adición de dos electrones que provocan la ruptura del enlace -O-O- para formar grupos OH:



El potencial de reducción $E_{1/2}$ depende entre otros factores de la estructura del peróxido y expresa la fuerza del enlace del grupo que va a ser reducido. La dificultad de la reducción crece con la mayor negatividad del potencial $E_{1/2}$. El orden de disminución de la fuerza de enlace basada en el valor de $E_{1/2}$ para una serie de peróxidos alifáticos, que tienen cadena alquílica saturada con más de dos átomos de carbono, es la siguiente (41):

peróxidos de diterbutilo > peróxido de alquilo >
> t-butilperéster

$-E_{1/2}(\text{vol.})$	> 2	> 1	0,8-1,0
E_A (kcal/mol)	38-40	36-37	35-36
.			
Hidroperóxido	$>$	peróxido de diácilo	$>$ perácidos
$-E_{1/2}(\text{vol.})$:	0,6-0,9	0,10	0,00-0,06
E_A (kcal/mol):	25-30	30	24

Como anteriormente se indicó la reactividad del peróxido para el ión yoduro sigue también este orden.

2.2.3.3 Análisis por espectrofotometría infrarroja

Este método está basado en la absorción vibracional del grupo -O-O- en la región del espectro comprendido entre $10,5\mu$ y 12μ . Los hidroperóxidos muestran una absorción débil entre $11,4\mu$ y $11,8\mu$. Como en esta región del espectro el alcohol correspondiente también se absorbe, este método no puede utilizarse por si solo para la caracterización del hidroperóxido (43-46).

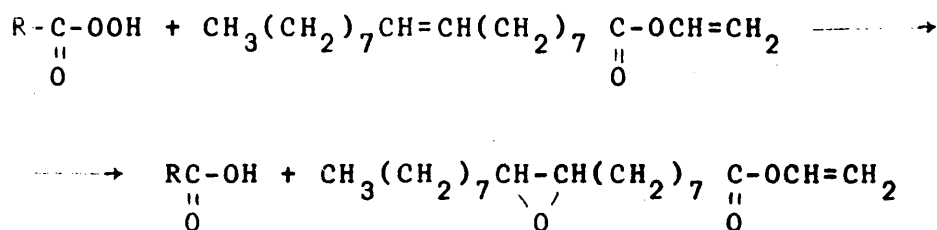
2.2.4 Reacciones de los peróxidos

Las reacciones que se presentan a continuación son ejemplos representativos que demuestran la versatilidad de los peróxidos como reaccionantes y como intermediarios para la conversión en otros compuestos.

2.2.4.1 Reacciones de epoxidación

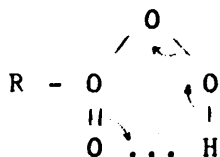
i) Epoxidación por peroxiácidos.

Los peroxiácidos oxidan los dobles enlaces para dar derivados del oxirano. La extensión de la oxidación depende del tipo de enlace atacado. En el ejemplo siguiente el doble enlace intermedio del oleato de vinilo se oxida mucho más rápidamente que el doble enlace del grupo vinilo, el cual se desactiva por el electrón cedido por la función carbonilo (47):



La diferencia de velocidad de reacción permite una epoxidación específica.

Los peroxiácidos tienen carácter electrófilo (deficiencia electrónica), como demuestra la siguiente estructura cíclica para los perácidos:

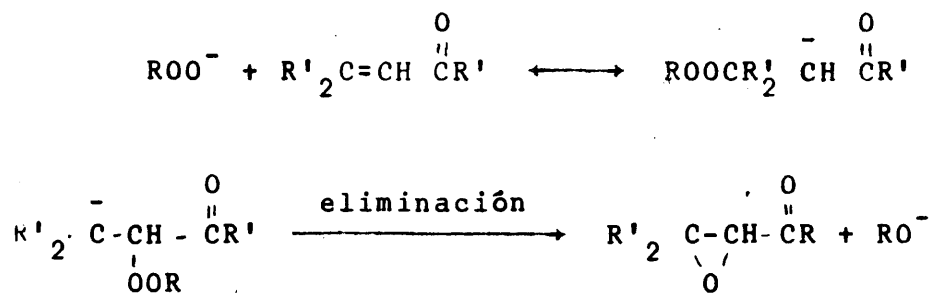


lo que exige relativa riqueza electrónica en el centro del doble enlace para que la velocidad de oxidación sea razonablemente elevada.

ii) Epoxidación por hidroperóxidos.

Todos los dobles enlaces desactivados por funciones carbonílicas reaccionan demasiado lentamente o no lo hacen con

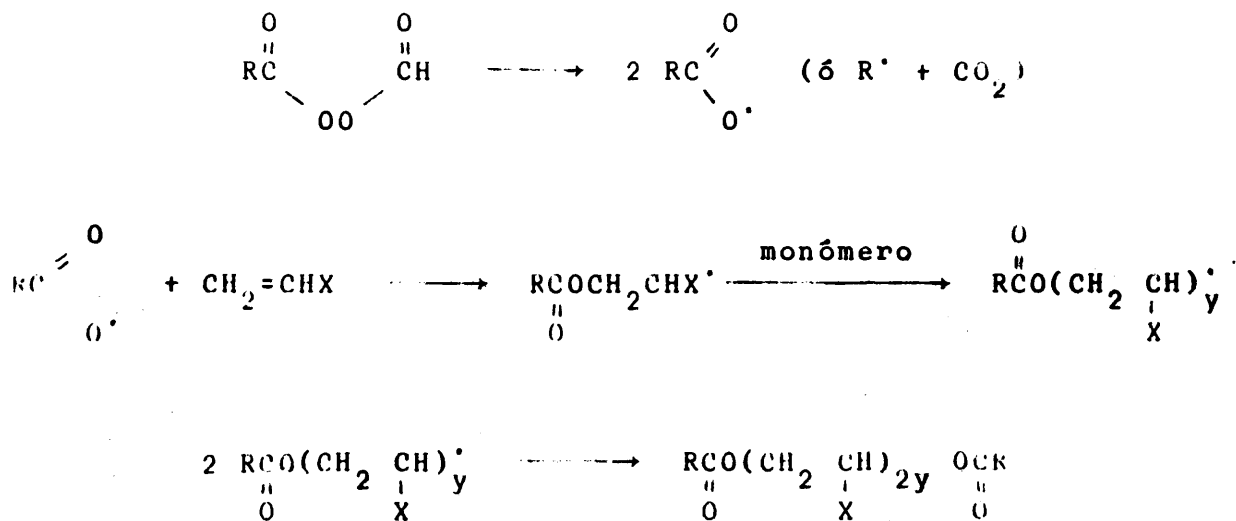
los peroxiácidos. Se han desarrollado epoxidaciones de cetonas α, β insaturadas con hidroperóxidos en medio alcalino (48):



En contraste con la epoxidación por peroxiácidos, la epoxidación del tipo Michael consiste en un ataque nucleófilo sobre el carbono β del doble enlace α - β respecto al grupo carbonilo en el que hay deficiencia electrónica.

2.2.4.2 Iniciadores de las reacciones de polimerización.

Los peróxidos se descomponen dando radicales libres capaces de iniciar la polimerización de monómeros no saturados como el cloruro de vinilo y los ésteres de vinilo según se indica en la siguiente serie de reacciones (17):

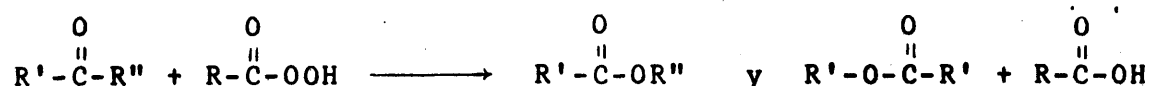


El hidropéroxido de isopropil-benceno y el peróxido de lauroilo son importantes iniciadores de la polimerización.

2.2.4.3 Oxidación de cetonas a ésteres

Se aludirá a modo de ejemplo a dos tipos de oxidaciones de cetonas que conducen a la formación de ésteres.

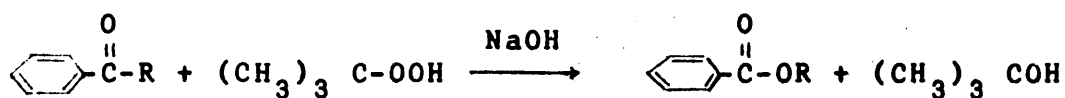
i) *Oxidación de Baeyer-Villiger (50):*



Del mismo modo pueden obtenerse lactonas a partir de cetonas cíclicas.

ii) *Utilización como oxidantes de los hidropéroxidos en medio básico.*

Se rompe el enlace C-C entre el carbono carbonílico y el carbono alifático pero no entre el carbono carbonílico y el carbono aromático (51):

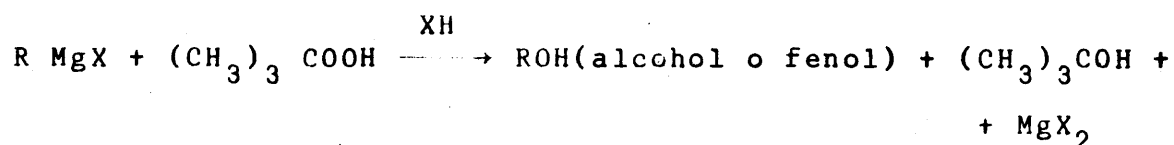


Esta última reacción es más selectiva que la de Baeyer-Villiger pero los rendimientos son inferiores.

2.2.4.4 *Reacciones de los peróxidos con los reactivos de Grignard.*

La reacción de los peróxidos con los reactivos de Grignard (49) ofrece una nueva vía para la obtención de alcoholes,

fenoles y éteres:

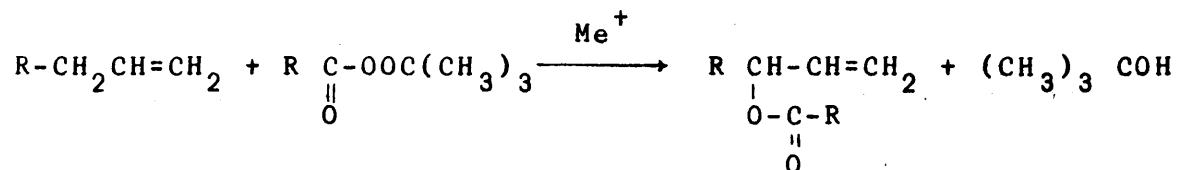


Este tipo de reacciones es particularmente adecuada para la preparación de éteres de ter-butilo.

2.2.4.5 Reacciones peróxido-metal.

i) Catálisis:

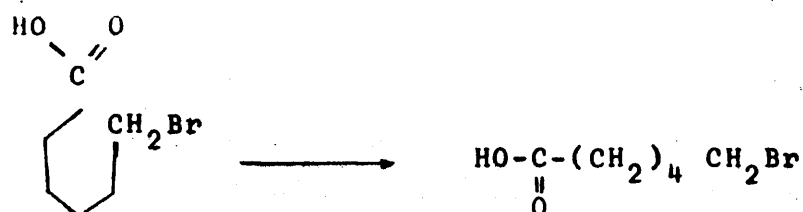
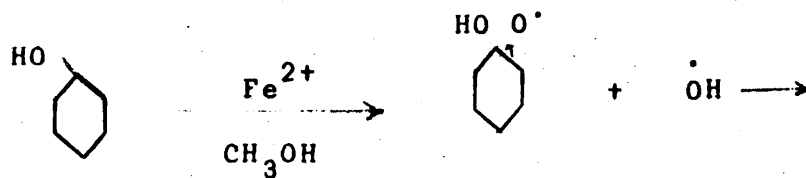
Kharasch y sus colaboradores (52-55) encontraron que la reacción entre los peróxidos y las olefinas, catalizadas por iones metálicos polivalentes, conduce a derivados sustituidos en el carbono α respecto al doble enlace con elevado rendimiento (85-90%):



Esta reacción ofrece la posibilidad de introducir un sustituyente α al doble enlace en la N-bromosuccinimida.

ii) Oxidación-Reducción:

Un ejemplo interesante de una oxidación-reducción entre peróxidos e iones metálicos lo constituye la preparación de derivados α - ω sustituidos a partir de peroxi-cetonas cíclicas (56):



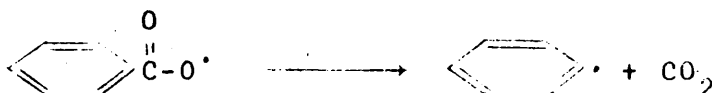
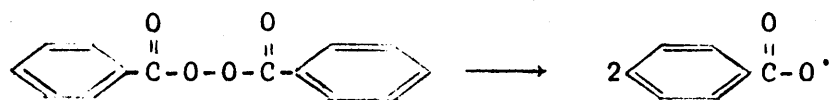
En contraste con el caso anterior (i), ahora el ión ferroso se usa en exceso respecto a sus cantidades estequiométricas.

La versatilidad de las posibles reacciones de peróxidos orgánicos puesta de manifiesto con los ejemplos precedentes resalta su importancia en las síntesis orgánicas.

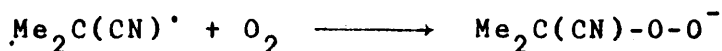
2.3 INICIADORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA

Se ha visto anteriormente que la iniciación de la cadena en la autooxidación se debe a la formación de un radical libre R^\bullet , capaz de combinarse con oxígeno para producir un radical RO_2^\bullet , que propagará la cadena de reacciones. Pues bien, existen sustancias, tales como el peróxido de benzoilo, que se disocian térmica o fotoquímicamente en radicales suficientemente reactivos para poder atacar los enlaces C-H del hidrocarburo a oxidar, siendo por consiguiente generadores de radicales libres que intervendrán en la reacción en cadena que constituye el proceso de autooxidación.

La descomposición del peróxido de benzoilo es como si
gue:



Los azo y diazo compuestos son también iniciadores efi
caces (57-63). Algunos de estos iniciadores producen radicales
que pueden atacar directamente los enlaces C-H, mientras que
otros, por ejemplo, el azo-bis-isobutironitrilo, produce radica-
les que deben combinarse previamente antes que el desprendimiento
del átomo de hidrógeno del hidrocarburo tenga lugar, como se
aprecia en las siguientes reacciones:

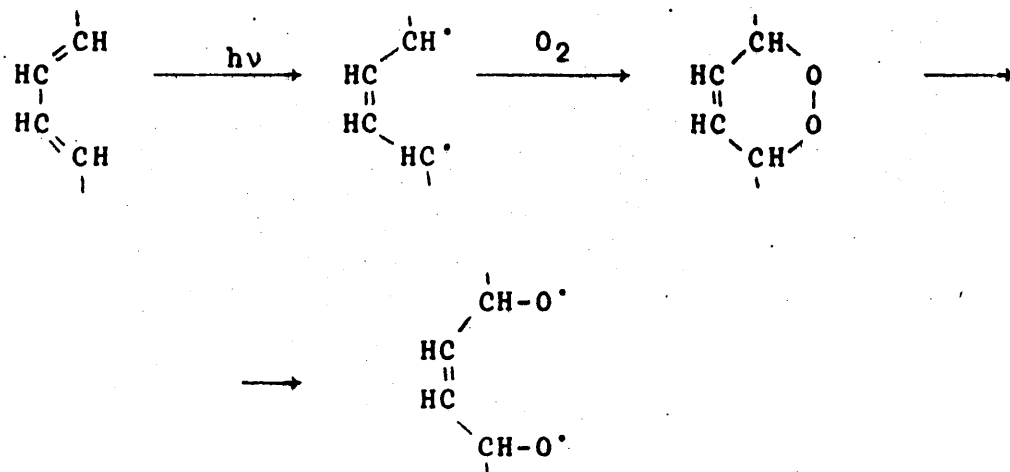


Los átomos de cloro son también iniciadores eficaces
de la autooxidación. Los átomos de bromo son mucho menos efica-
ces mientras que los de yodo inhiben la autooxidación.

La irradiación con rayos ultravioletas también inicia
la autooxidación al absorberse energía suficiente para la homólisi
sis del compuesto orgánico.

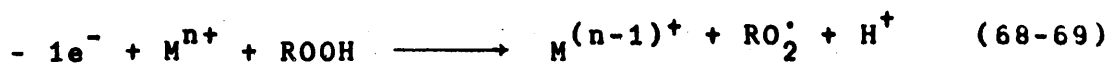
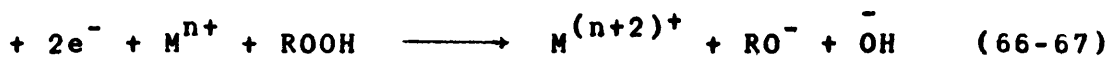
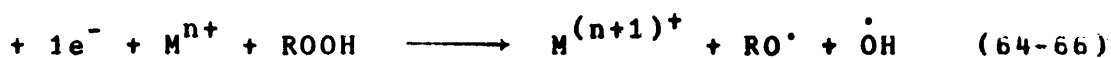
Frecuentemente la oxidación de dienos conjugados se
inicia sin activación debido a que la luz visible puede activar
el sistema a un dirradical capaz de captar oxígeno por una reac-
ción en cadena, constituyendo peróxidos cíclicos que fácilmente
sufren homólisis térmica produciéndose un par de radicales alcoo

xis, que inician la cadena:



2.4 CATALIZADORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA

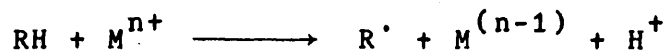
Son muy numerosos los procesos de oxidación en fase líquida catalizados por iones metálicos. Los peróxidos orgánicos, particularmente los peróxidos de alquilo en presencia de iones metálicos (de metales de valencia variable) se descomponen de forma diferente. Estas reacciones de descomposición pueden agruparse en cuatro tipos de acuerdo con la transferencia electrónica que se produce:



La presencia del catalizador es, pues, decisiva para acelerar la reacción de descomposición de los enlaces peroxídicos con el consiguiente aumento de la velocidad global del pro

ceso de oxidación.

Otros investigadores (72) también postulan la reacción del ión metálico con el hidrocarburo a oxidar:



produciéndose la eliminación de un átomo de hidrógeno de la sustancia orgánica y la consiguiente formación de un radical orgánico. De un modo u otro, los radicales que se originan directa o indirectamente propagan la reacción en cadena de oxidación.

Entre estos procesos, uno de los más clásicos es la oxidación del acetaldehído (19) a ácido acético en presencia de acetato de manganeso o de cobalto, que se desarrolla entre 50-70°C. En este proceso la presencia del catalizador aumenta la velocidad de iniciación de la cadena por descomposición del producto intermedio, ácido paracético. Entre los procesos de oxidación explotados a escala industrial pueden citarse: el de la firma "Celanese" de producción de ácido acético mediante oxidación directa del butano o pentano en fase líquida (73), en presencia de sales de cobalto; el proceso de la firma "Distillers Co." de oxidación de hidrocarburos ligeros (74); las oxidaciones en fase líquida del ciclohexano (75), tolueno(76) y xilenos (77), etc.

La oxidación de tolueno a ácido benzoico, conocida desde hace tiempo, ha cobrado nuevo interés debido a las recientes e interesantes aplicaciones de este ácido con miras a la obtención de caprolactama por el proceso "Snia" (78-79), y a la preparación del fenol por el proceso "Dow California Research Corp." (80-81). Los meta y p-xilenos se utilizan para obtener los diácidos correspondientes. En el caso del p-xileno son bien conocidas las dificultades que se encuentran al

oxidar directamente este producto a ácido tereftálico, por lo que generalmente se prepara el tereftalato de dimetilo y éste se condensa después con el glicol etilénico mediante una reacción de transesterificación para obtener el terilene.

En este campo la firma "Montecatini" (82) ha conseguido interesantes resultados con la oxidación en presencia de alcohol metílico, a fin de obtener directamente el dimetil-tereftalato. También se obtuvieron elevados rendimientos de ácido tereftálico efectuando la oxidación en presencia de elevadas concentraciones de una sal de cobalto y una cetona con un grupo α -metilénico que actúa de activador (83). El mecanismo de esta reacción es complejo y aún no ha sido bien estudiado.

2.5 INHIBIDORES DE LA OXIDACION EN FASE LIQUIDA

El retardo de la oxidación por adición de pequeñas cantidades de algunos compuestos (inhibidores o antioxidantes) es fenómeno bien conocido y aprovechado en la práctica (4, 21).

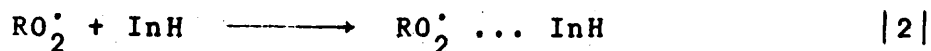
El efecto de los inhibidores sobre las reacciones en cadena puede explicarse admitiendo que sus moléculas reaccionan con los radicales libres reactivos, convirtiéndolos en otros de menor actividad con el consiguiente efecto retardante sobre la propagación de la cadena.

Así, una molécula de inhibidor puede reaccionar con el radical peróxido del siguiente modo:



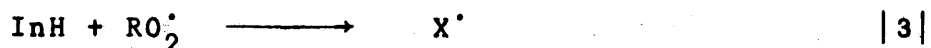
con lo que el radical RO_2^{\cdot} activo es reemplazado por el In^{\cdot} inactivo. Así se explica el efecto inhibidor de los fenoles.

El inhibidor también puede actuar mediante una reacción de adición:

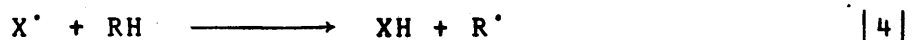


tal es el caso de la inhibición por aminas.

Ambos casos pueden generalizarse del siguiente modo:



representando por X^{\cdot} un radical libre, menos activo que el RO_2^{\cdot} . El radical X^{\cdot} puede a su vez reaccionar con el hidrocarburo RH para originar otro radical libre:



Si el radical X^{\cdot} que produjo el inhibidor es tan inactivo que la reacción |4| prácticamente no tiene lugar, se dice que el inhibidor es fuerte, bastando una pequeña cantidad del mismo para inhibir la reacción en cadena. Si el radical X^{\cdot} es lo suficiente activo para que la reacción |4| se desarrolle en cierta extensión, se dice que el inhibidor es débil, necesitándose grandes cantidades del mismo para detener o aminorar apreciablemente la reacción en cadena.

El poder de un inhibidor puede expresarse cuantitativamente mediante la razón K_4/K_p , representando por K_4 y K_p las constantes de velocidad de las reacciones |4| y de propagación de la cadena en la reacción normal no inhibida, respectivamente.

Las impurezas más frecuentes de los hidrocarburos aril-alifáticos que actúan como inhibidores son los fenoles y el estireno.

2.6 FACTORES DE SEGURIDAD Y SALUBRIDAD

La descomposición de los peróxidos orgánicos se puede iniciar por el calor, choque, fricción o contaminación.

Gran parte de la información sobre los riesgos de los peróxidos se encuentra en la bibliografía. Criegee(84) resumió la mayor parte de los datos disponibles hasta 1952. Casi toda la información publicada últimamente se refiere a los productos comerciales que ordinariamente se manipulan como disoluciones a fin de disminuir los riesgos.

Los hidroperóxidos de metilo y de etilo explotan violentemente por percusión y sus sales de bario secas son extremadamente explosivas. Los peróxidos derivados de alquilidenos, de aldehídos y cetonas de bajo peso molecular son muy sensibles y explotan violentamente.

Los peróxidos y perácidos de diacetilo, dimetilo, dipropionilo y del éter dimetílico en estado puro deben manejar se sólo en pequeñas cantidades y con cuidados extremos.

Dentro de cada serie (con un tipo de estructura del peroxi-compuesto) la sensibilidad aumenta con la concentración del oxígeno activo. Además la sensibilidad del peróxido suele estar relacionada con su calor de descomposición y energía de activación. Debe también tenerse en cuenta que algunos peróxidos que generalmente se consideran como relativamente inofensivos, pueden llegar a ser altamente peligrosos en ciertas condiciones. Por ejemplo, el peróxido de benzoilo puede hacer se explosivo fácilmente por fricción o en presencia de conta-

minantes (85). De forma general los peróxidos comerciales se expenden en disoluciones a una concentración que viene determinada por la necesidad de alcanzar una razonable seguridad en su transporte y manipulación. Se han propuesto métodos de ensayo para la evaluación de la peligrosidad de los peróxidos y su clasificación de acuerdo con la magnitud del riesgo (86).

Respecto a los factores de salubridad debe tenerse en cuenta que, como grupo de compuestos orgánicos, su toxicidad es moderada. No obstante, como no han sido completamente estudiados sus efectos fisiológicos, debe tenerse cuidado extremo en su manejo, pues pueden producir irritaciones en la piel, ojos, nariz y garganta.

Los hidroperóxidos y el peróxido de metil-etil cetona son particularmente dañinos para los ojos, incluso en disoluciones diluidas. Un estudio debido al "Public. Health Service" americano (87) demostró que los hidroperóxidos de t-butilo, de isopropil-benceno y metil-etil cetona, cuando se aplicaban a los ojos de animales afectaban fuertemente a la córnea, iris y conjuntiva.

Muchos peróxidos orgánicos producen vapores que cuando se inhalan, aparte de la correspondiente irritación del aparato respiratorio, producen borrachera semejante a la motivada por el alcohol; y una exposición prolongada produce edema pulmonar (88) y (89).

Los peligros de los peróxidos formados espontáneamente en el éter anestésico son bien conocidos.

Por otra parte, puesto que muchos peróxidos orgánicos han sido aislados de sistemas biológicos, se ha supuesto que deben desempeñar papel importante en estos sistemas. Así recientemente se ha sugerido que el hidroperóxido de 1,2,3,4, tetrahidro,4-isocarbozólico (90) desempeña posiblemente un im

portante papel en la oxidación biológica de los indoles.

Se ha probado la acción de pequeñas cantidades de distintos peróxidos sobre la respiración de las levaduras frescas y tejidos frescos de hígado y cerebro de ratas. Se observó una depresión (12-70%) de la respiración en la levadura y se produjo un aumento en la respiración del hígado (10-30%) y del tejido cerebral (7-30%).

Algunos peróxidos de terpenos se han usado con fines medicinales. El ascaridol es un antihelmíntico potente, pero su uso es peligroso por su toxicidad elevada.

Una mayor información sobre el comportamiento, almacenamiento, transporte y manipulación de los peróxidos orgánicos se encuentra en los boletines publicados por los fabricantes de estos productos.

2.7 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

El estudio de oxidación en fase líquida de los hidrocarburos aril-alifáticos y de los hidrocarburos en general es interesante tanto desde un punto de vista teórico como práctico.

La complicada cadena de reacciones intermedias: de iniciación, de propagación, de terminación, de ramificación de generada y moleculares que tienen lugar, varía según los casos y no siempre es bien conocida. Su conocimiento será muy deseable para llegar a ecuaciones cinéticas representativas de los distintos procesos.

La oxidación en fase líquida de numerosos hidrocarburos conduce a monómeros para la fabricación de fibras sintéticas.

ticas, plásticos, etc.; a productos, detergentes y disolventes; o bien a la obtención de compuestos intermedios, los hidroperóxidos, insustituibles tanto como generadores de radicales libres, indispensables en las reacciones de polimerización (19), como por constituir oxidantes de elevada selectividad (48),(50), (51) y (55).

La importancia adquirida por los distintos hidroperóxidos se demuestra por el considerable incremento en los últimos años de los trabajos publicados respecto a la fabricación y aplicación de los mismos (91-93).

La mayor parte de las publicaciones constituyen patentes (94-104) que describen procesos de aplicación industrial de determinados compuestos peroxídicos. Así se desarrolló un nuevo procedimiento para la obtención de fenol y acetona a partir del isopropil-benceno, vía hidroperóxido, primero en la URRS (105) y actualmente en muchos otros países (106).

No obstante al ingente número de publicaciones y patentes, la oxidación en fase líquida de los hidrocarburos aril-alifáticos está todavía inadecuadamente estudiada, no sólo por la imprecisión de muchos de los datos, sino también por la falta de reproducibilidad de los mismos.

Por todo ello se consideró interesante desarrollar un programa sistemático de investigación sobre la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos teniendo en cuenta la posible naturaleza del carbono que sirve de unión entre la cadena alifática y el núcleo aromático, carbono que como sabemos puede ser primario, secundario y terciario.

Los tres hidrocarburos: metil-benceno (tolueno), etil-benceno e isopropil-benceno (cumeno) proporcionaban tres interesantes compuestos iniciales para un estudio de este género.

Teniendo en cuenta los factores a considerar en la oxidación en fase líquida de este tipo de hidrocarburos:

- Naturaleza del hidrocarburo.
- Concentración del hidrocarburo.
- Presencia de catalizadores (generalmente sales metálicas).
- Presencia de inhibidores.
- Temperatura
- Presión parcial de oxígeno

se programó el siguiente plan de investigación:

a) Autooxidación u oxidación directa de los hidrocarburos.

- a.1 Metil-benceno
- a.2 Etil-benceno
- a.3 Isopropil-benceno

con temperaturas de 85, 100, 115 y 120°C en cada caso.

b) Oxidación catalizada por naftenato de cobalto en un reactor de dos litros de capacidad, de los hidrocarburos:

- b.1 Metil-benceno
- b.2 Etil-benceno
- b.3 Isopropil-benceno

con temperaturas de 85, 100, 115°C en cada caso.

c) Oxidación catalizada por naftenato de cobalto en un reactor de 50 ml de capacidad de los hidrocarburos:

c.1 Metil-benceno

c.2 Etil-benceno

c.3 Isopropil-benceno

para las temperaturas de 85, 100 y 115°C en cada caso.

d) Oxidación catalizada por naftenato de cobalto a una temperatura para tres relaciones distintas de catalizador/hidrocarburo.

e) Ensayo de otros catalizadores.

f) Aislamiento de los hidroperóxidos.

En los apartados que siguen se da cuenta del desarrollo de este programa.

3. APARATO

Las reacciones de oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida se han llevado a cabo en dos reactores distintos:

- Reactor (R-I)
- Reactor (R-II)

Cada uno de los cuales podemos considerar que consta de cuatro partes, según sus funciones:

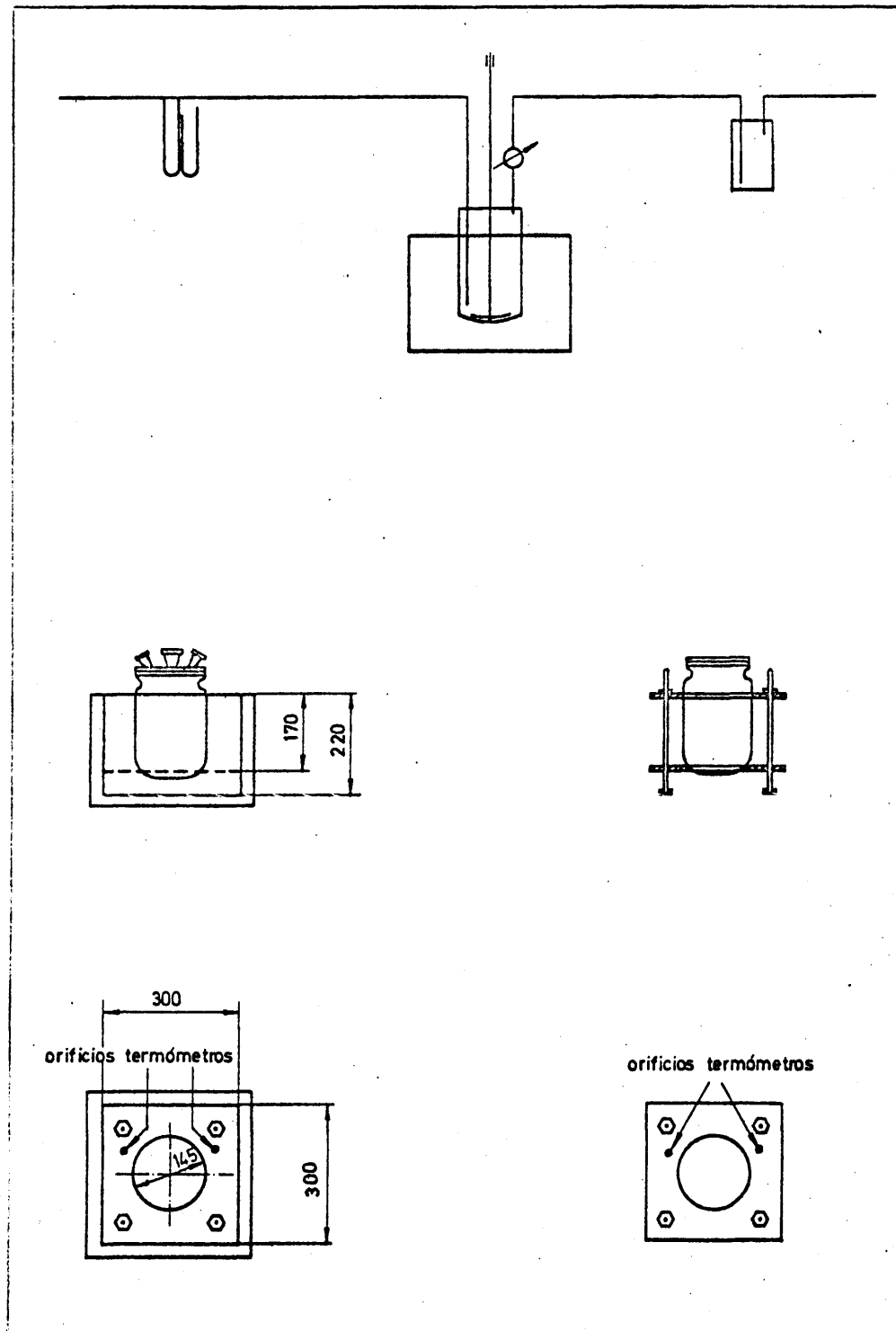
- Sistema de reacción.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida.
- Sistema de agitación.

Partes que a continuación describimos.

3.1 REACTOR (R-I)

Se encuentra esquematizado en la Figura 1.

FIG. 1



3.1.1 Sistema de reaoci3n

Constituido por un recipiente de vidrio, cilíndrico, de dos litros de capacidad y de fondo redondo, con cubierta esmerilada, de la que emergen cinco bocas con las características y funciones siguientes:

Boca n° 1. B 14/23, de cierre esmerilado, para entrada de oxígeno mediante burbujeador.

Boca n° 2. B 14/23, de cierre esmerilado, para colocaci3n de term3metro de vástago largo.

Boca n° 3. B 14/23, de cierre esmerilado, para toma de muestras mediante pipeta provista de pera de goma para la succi3n.

Boca n° 4. B 29/32, esmerilada, para la colocaci3n de refrigerante de reflujo.

Boca n° 5. B 29/32, para el sistema de agitaci3n.

3.1.2 Sistema de calefacci3n

Consiste en un baño termostático. Est3 constituido por un recipiente paralelepípedo de acero, aislado térmicamente mediante cuerda de amianto. Este recipiente est3 lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/V/100), como fluido de calefacci3n. La temperatura se estabiliza y mantiene por medio de un termostato tipo multotherm, que lleva incorporadas tres resistencias eléctricas para la calefacci3n, un term3metro de contacto eléctrico y relai s electrónico controlador de la temperatura, así como una bomba rotatoria que produce la turbulencia necesaria para la calefacci3n uniforme.

3.1.3 Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida

Constituido por una bala de oxígeno provista de manorreductor que proporciona el caudal necesario para efectuar la oxidación. La regulación de los caudales de oxígeno se realiza mediante una válvula de aguja de paso muy fino, obtenido mediante accionamiento micrométrico del avance de la aguja.

La medida de los caudales se consigue con un medidor del tipo diafragma que provoca una pérdida de carga de la corriente gaseosa, que medimos en un manómetro diferencial de agua en conexión a otro manómetro de mercurio con una rama abierta a la atmósfera, cuyo objeto es tener el valor absoluto de la presión post-diafragma del oxígeno que se utiliza en el proceso.

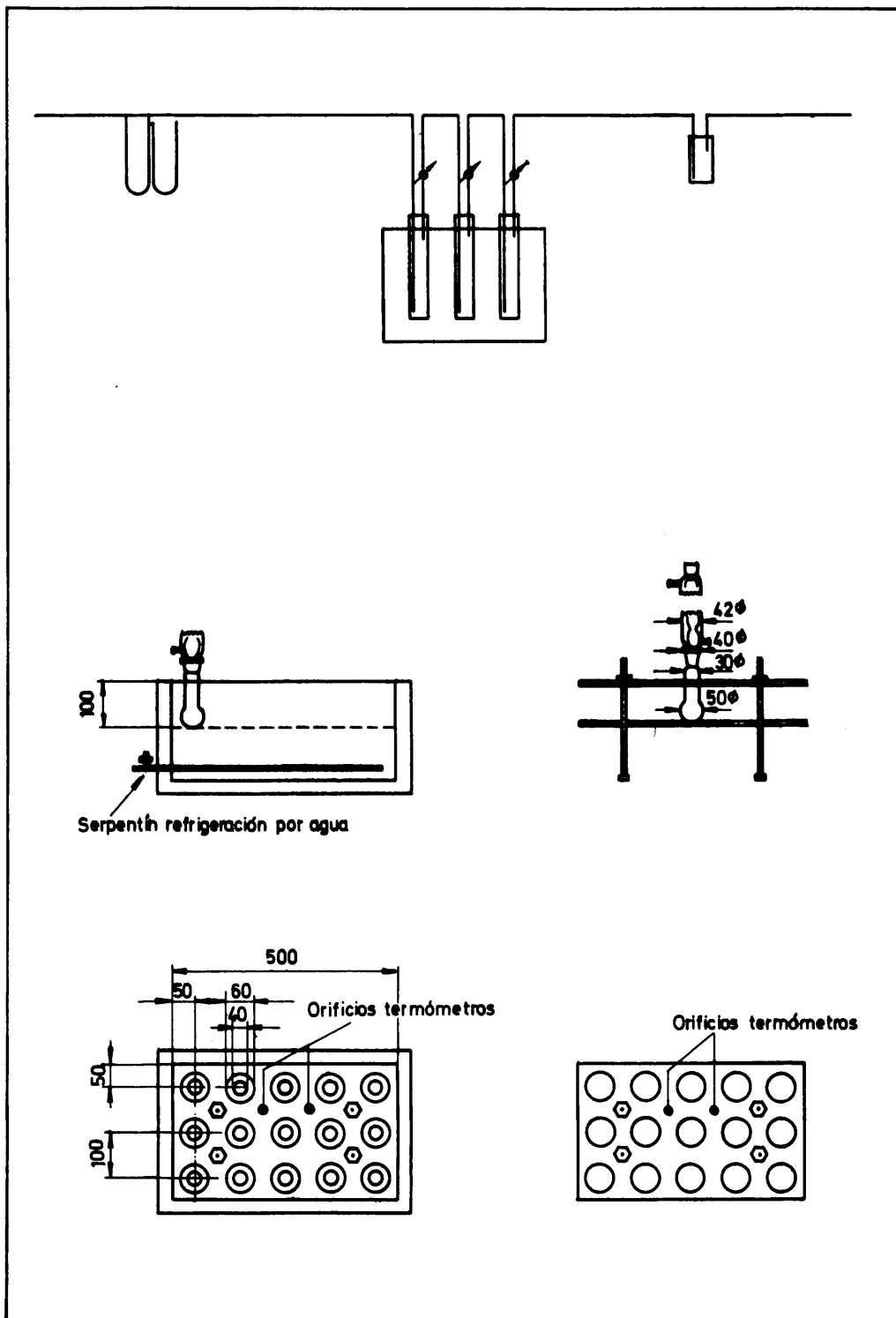
3.1.4 Sistema de agitación

Constituido por un motor monofásico de características: 220 V; 50 Hz; 15 VA.; cuyo motor acciona una varilla de vidrio terminada en áncora, con salientes para producir la mezcla perfecta del sistema de reacción.

3.2 REACTOR (R-II)

A fin de obtener los máximos datos durante un tiempo de reacción dado, así como mayor exactitud de los mismos, se diseñó un aparato multirreactor, a pequeña escala, que se encuentra esquematizado en la Figura 2.

FIG. 2



3.2.1 Sistema de reacción

Está constituido por quince unidades idénticas, de reacción, agrupadas en cinco series de tres unidades cada una. Las unidades constan de:

1) matraz de fondo redondo y cuello largo, de dimensiones específicas, con volumen útil de 80 ml aproximadamente.

2) acople con introducción de oxígeno por medio de un burbujeador.

3) refrigerante de reflujo y cabeza colectora de gases.

El oxígeno penetra en el reactor 1 de cada serie, recogiendo el exceso con un colector unido al burbujeador del reactor 2 de la serie. El exceso de oxígeno no utilizado en el reactor 2 pasa al reactor 3 que queda abierto a la atmósfera.

3.2.2 Sistema de calefacción

Constituido por un recipiente paralelepípedo, cubeta de acero inoxidable, aislada con madera y una gradilla diseñada para contener las quince unidades de reacción que están sujetas por pinzas de acero inoxidable. El recipiente está lleno de aceite de silicona (fluido Rhodorsil 47/V/100) para el intervalo de trabajo de 0-200°C, líquido utilizado como medio de calefacción.

La temperatura se estabiliza y mantiene por medio de un termostato tipo multotherm, idéntico al descrito para el reactor (R-I).

3.2.3 Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida

Constituido por una bala de oxígeno, provista de ma norreductor que proporciona el caudal necesario para efectuar la reacción de oxidación. El oxígeno suministrado por la bote lla llega a un colector general del que salen cinco ramas pro vistas de válvulas de regulación del tipo aguja ya descrito pa ra el reactor (R-I). La medida de caudales se consigue con un medidor del tipo diafragma y manómetro diferencial para cada serie (ya descrito en el reactor R-I).

3.2.4 Sistema de agitación

Se alcanza mediante el burbujeo intenso del oxígeno en el medio de reacción. Este es suficiente debido al pequeño volumen y la geometría esférica del matraz y del burbujeador.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1 PRODUCTOS USADOS

Se utilizaron los siguientes productos:

4.1.1 Productos comerciales

De las características garantizadas siguientes:

1) Metil-benceno (Tolueno)

Químicamente puro.

Intervalo de ebullición: 110-111°C.

2) Etil-benceno

Purum, de riqueza mayor o igual a 99%, con impurezas de tolueno.

Intervalo de ebullición: 134-136°C.

3) Isopropil-benceno (Cumeno)

Purum, de riqueza mayor o igual a 99%.

Intervalo de ebullición: 150-152°C.

4) Oxígeno

Envasado en botella de acero a 150 atm de presión inicial.

Riqueza mayor o igual a 99%.

5) Naftenato de cobalto

Producto comercial obtenido por reacción de una sal de cobalto con Naftenato sódico con un contenido en cobalto garantizado del 6%.

4.1.2 Productos sintetizados en nuestro laboratorio

1) Estearato de cobalto

Producto elaborado siguiendo el procedimiento siguiente: sobre un medio acuoso alcohólico (solución al 5% de etanol en agua) caliente, se vierte gota a gota, cantidades equivalentes de estearato sódico (solución acuosa, concentrada y caliente) y cloruro de cobalto (solución acuosa). Se produce un precipitado rosado de estearato de cobalto. Se filtra y lava a continuación con agua caliente.

El precipitado obtenido se seca con cloruro cálcico a la temperatura ambiente. Se obtiene una sal rosada pulverulenta, que se utiliza agregándola directamente al medio de reacción.

2) Estearato de manganeso

El procedimiento de obtención es análogo al utilizado para el estearato de cobalto, sustituyendo para las mismas condiciones el cloruro de cobalto por cloruro de manganeso. Se

produce un precipitado blanco de estearato de manganeso. Se filtra y lava a continuación con agua caliente. El precipitado obtenido se seca sobre cloruro cálcico a la temperatura ambiente.

Se obtiene así una sal blanca pulverulenta que se utiliza agregándola directamente al medio de reacción.

4.2 PROCEDIMIENTO OPERATIVO

Determinadas previamente las cantidades de hidrocarburo a reaccionar y la de catalizador, en su caso, se mezclan perfectamente y se vierte en el reactor situado en un baño termostático a la temperatura deseada. El oxígeno se hace burbujear en el medio de reacción, mezclado mediante agitador de paletas, a caudal constante perfectamente graduable mediante una válvula de aguja de regulación precisa. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfectamente calorifugado con aislante de amianto o madera aparte de la cámara de aire interior por doble pared.

A intervalos de tiempo fijos, mediante una pipeta con goma de succión se sacan las muestras de volumen que osciló entre los 4 ml de muestra para la reacción en el reactor (R-I) y los 15 ml para la reacción en el reactor (R-II). Las muestras se enfrían inmediatamente con agua corriente para evitar cualquier posible descomposición térmica del hidróperóxido formado, etiquetándose a continuación.

Los ensayos de duración superior a las 10 horas, se interrumpieron al cabo de dicho tiempo, enfriando el sistema en reacción mediante serpentín de agua situado a tal fin en el baño termostático. Los análisis realizados al término de un pe

riodo de reacción y al comienzo de otro no mostraron diferencias en la concentración del hidroperóxido formado, si el enfriamiento se verificó en un tiempo no superior a los 15 minutos.

En cada muestra extraída del medio de reacción se analizó cuantitativamente el hidroperóxido por el procedimiento descrito en el Apéndice. También se analizaron cualitativamente (todas ellas) y cuantitativamente (algunas) mediante espectrofotometría infrarroja para identificar los productos de descomposición de los respectivos hidroperóxidos.

5. RESULTADOS

La primera etapa en la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida, es la formación de un compuesto con oxígeno activo, el hidropéroxido, caracterizado por la posesión del grupo $O_2^=$ y que puede ser considerado como derivado del agua oxigenada por sustitución de un hidrógeno por radicales aril-alquílicos. En esta investigación se ha estudiado la oxidación de los compuestos siguientes: metil-benceno, etil-benceno e isopropil-benceno, encaminada a la formación y aislamiento de los respectivos hidropéroxidos.

Las variables que parecen influir en la formación de dichos compuestos fueron: la temperatura, los catalizadores y la variación del volumen del reactor. La presión parcial de oxígeno no parece tener efecto en el desarrollo de la reacción en el intervalo normal de oxidación ($P_{O_2} > 200$ mm Hg).

Se clasifican los experimentos realizados en siete grandes apartados:

1. Oxidación directa de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida.
2. Oxidación de hidrocarburos activada por catalizador en el reactor (R-I).
3. Oxidación de hidrocarburos activada por catalizador en el reactor (R-II).

4. Oxidación del etil-benceno a 100°C, variando la relación ml de catalizador/l de etil-benceno.
5. Oxidación activada por otros catalizadores.
6. Aislamiento de los hidroperóxidos.
7. Síntesis de los catalizadores.

5.1 OXIDACION DIRECTA DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS EN FASE LIQUIDA.

Se ha estudiado la reacción espontánea entre el oxígeno y los hidrocarburos siguientes: metil-benceno o tolueno (MB), etil-benceno (EB) e isopropil-benceno o cumeno (IPB), en el reactor (R-I).

5.1.1 Oxidación del metil-benceno con oxígeno molecular.

5.1.1.1. Características comunes en este grupo de experimentos.

Son las siguientes:

Reactor utilizado	(R-I),
Volumen de reacción	1000 ml.
Caudal de oxígeno utilizado	10 l/hr.
Volumen extraído en cada muestra	4 ml.
Metil-benceno usado	purum > 99%.

5.1.1.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del metil-benceno a 85°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 200 horas, durante las cuales se hicieron tomas de muestra para observar la variación de la concentración del hidroperóxido del metil-benceno con el tiempo. Los resultados fueron negativos, ya que la concentración de hidroperóxido quedaba dentro del posible error de análisis.

ii) Oxidación del metil-benceno a 100°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 200 horas. Análogamente al caso i), los resultados fueron también negativos.

5.1.2 Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular

5.1.2.1 Características comunes a este grupo de reacciones

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-I).

Volumen de reacción 1000 ml.

Caudal de oxígeno utilizado 10 l/hr.

Volumen extraído en cada

toma de muestra 4 ml.

Etil-benceno utilizado purum \geq 99%; $T_b = 134-136^\circ\text{C}$.

5.1.2.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del etil-benceno a 85°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 300 horas, en el transcurso de las cuales se hicieron las correspondientes tomas de muestra, para observar la variación de la concentración del hidropéroxido de etil-benceno con el tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 1 y se representan en la Figura 3, la que en ordenadas expresa la concentración de hidropéroxido en equivalentes por litro y en abcisas el tiempo expresado en horas.

ii) Oxidación del etil-benceno a 100°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 200 horas, en el transcurso de las cuales se hicieron las correspondientes tomas de muestra, para ver la variación de la concentración del hidropéroxido con el tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 2 y se representan en la Figura 4.

iii) Oxidación del etil-benceno a 115°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 160 horas, operando como en los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 3 y se representan en la Figura 5.

iv) Oxidación del etil-benceno a 120°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 52 horas, operándose en forma análoga que en los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 4 y se representan en la Figura 6.

TABLA 1

Oxidación de EB. a 85°C (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB) $\frac{\text{Equiv}}{\text{l}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	(HPEB) %
1	85,2	20	0,3	0,03	0,15	0,209
2	85,1	30	0,5	0,05	0,25	0,348
3	85,3	40	0,5	0,05	0,25	0,348
4	85,0	50	0,7	0,07	0,35	0,487
5	85,0	60	0,7	0,07	0,35	0,487
6	85,0	80	1,0	0,10	0,50	0,695
7	85,0	90	1,3	0,13	0,65	0,904
8	84,9	100	1,3	0,13	0,65	0,904
9	84,9	110	1,7	0,17	0,85	1,184
10	85,1	120	1,9	0,19	0,95	1,322
11	85,2	130	2,0	0,20	1,00	1,390
12	85,2	140	2,5	0,25	1,25	1,740
13	85,2	150	3,0	0,30	1,50	2,090
14	85,2	160	3,2	0,32	1,60	2,225
15	85,0	170	3,3	0,33	1,65	2,290
16	85,3	180	3,9	0,39	1,95	2,710
17	85,3	190	4,2	0,42	2,10	2,920
18	85,1	200	4,9	0,48	2,45	3,410
19	85,0	210	5,1	0,51	2,55	3,545
20	85,0	220	5,5	0,55	2,75	3,825
21	85,0	230	6,3	0,63	3,15	4,380
22	85,0	240	6,9	0,69	3,45	4,800
23	85,4	250	7,3	0,73	3,65	5,080
24	85,6	260	7,7	0,77	3,85	5,350
25	85,5	270	8,4	0,84	4,20	5,840
26	85,0	280	9,0	0,90	4,50	6,250

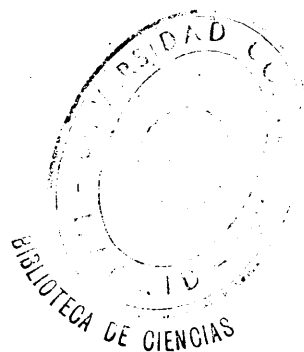
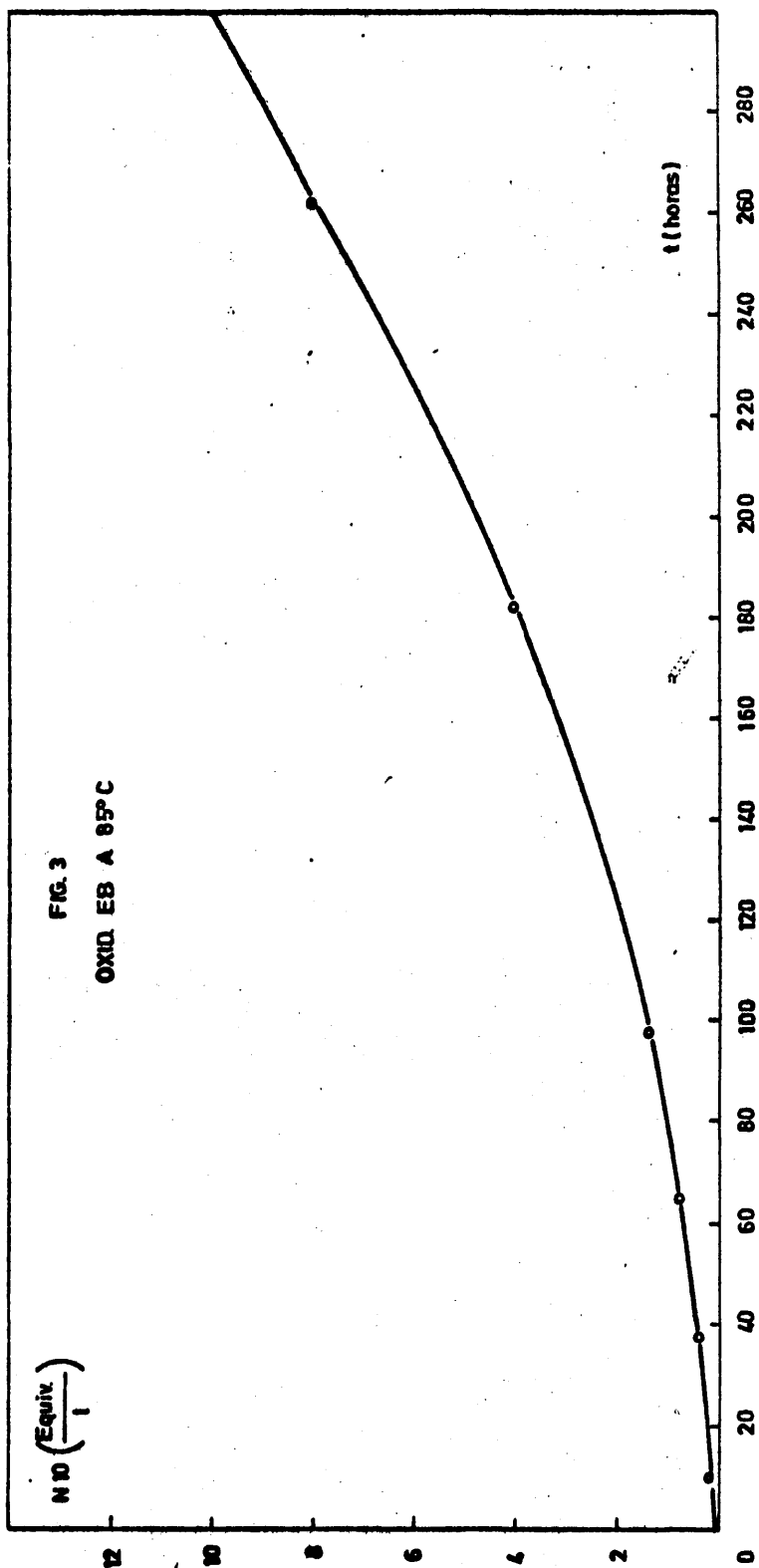


TABLA 2

Oxidación de EB. a 100°C (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) = ml S_2O_3 ml	(HPEB)10 Equiv. 1	(HPEB)10 mol 1	(HPEB) %
1	100,7	20	0,8	0,8	0,40	0,556
2	100,7	30	1,5	1,5	0,75	1,044
3	100,7	40	2,4	2,4	1,20	1,670
4	100,7	50	3,7	3,7	1,85	2,570
5	101,4	60	5,1	5,1	2,56	3,545
6	100,4	70	6,9	6,9	3,45	4,800
7	100,4	80	8,3	8,3	4,15	5,770
8	100,2	90	10,6	10,6	5,30	7,370
9	100,0	100	12,7	12,7	6,35	8,890
10	100,0	110	14,9	14,9	7,45	10,370
11	100,0	120	16,9	16,9	8,45	11,750
12	100,0	130	19,1	19,1	9,55	13,290
13	100,7	140	20,9	29,9	10,45	14,550
14	100,1	150	23,5	23,5	11,75	16,350
15	100,3	160	24,7	24,7	12,35	17,180
16	100,0	170	26,0	26,0	13,00	18,100
17	100,0	180	27,2	27,2	13,60	18,900
18	100,0	190	27,8	27,8	13,90	19,330
19	100,5	200	28,0	28,0	14,00	19,480

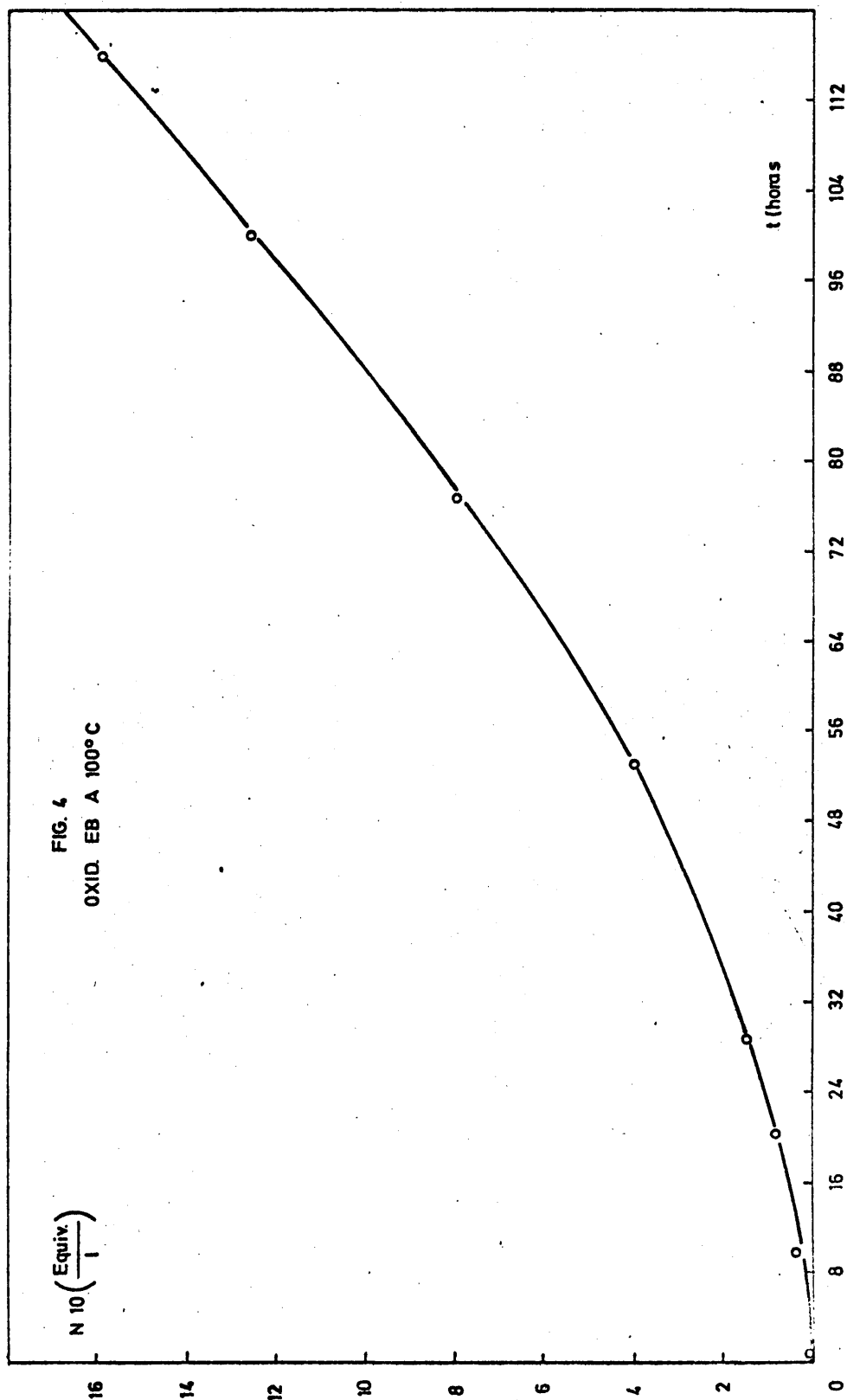


TABLA 3

Oxidación de EB. a 115°C (Reactor 1)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{mlS}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{Equiv.}}{1}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPEB) %
1	114,5	10	0,7	0,7	0,35	0,486
2	114,0	15	2,6	2,6	1,30	1,808
3	115,0	20	3,5	3,5	1,75	2,435
4	114,0	25	6,5	6,5	3,25	4,520
5	115,0	30	8,7	8,7	4,35	6,050
6	115,0	35	12,0	12,0	6,00	8,340
7	115,0	40	15,5	15,5	7,75	10,780
8	115,0	45	18,7	18,7	9,35	13,000
9	114,5	50	21,6	21,6	10,80	15,100
10	114,5	55	23,0	23,0	11,50	16,000
11	115,0	60	24,2	24,2	12,10	16,830
12	115,5	65	25,0	25,0	12,50	17,400
13	115,5	70	25,6	25,6	12,80	17,800
14	113,5	75	25,5	25,5	12,75	17,730
15	114,5	80	25,0	25,0	12,50	17,400

TABLA 3 (Continuación)

Oxidación de EB. a 115°C (Reactor I)

Nº muestra	T, °C	t reac. (h.p.)	(HPEB) mlS_2O_3 ml	(HPEB)10 Equiv. l	(HPEB)10 mol l	(HPEB) %
16	114,5	85	24,0	24,0	12,00	16,700
17	115,0	90	22,0	22,0	11,00	15,300
18	115,0	95	19,0	19,0	9,50	13,200
19	114,5	100	16,0	16,0	8,00	11,130
20	114,5	105	13,0	13,0	6,50	9,040
21	115,0	110	11,0	11,0	5,50	7,650
22	115,0	120	8,0	8,0	4,00	5,560
23	114,5	130	6,0	6,0	3,00	4,170
24	115,0	140	4,0	4,0	2,00	2,780
25	115,0	150	3,0	3,0	1,50	2,085
26	115,0	160	2,0	2,0	1,00	1,390

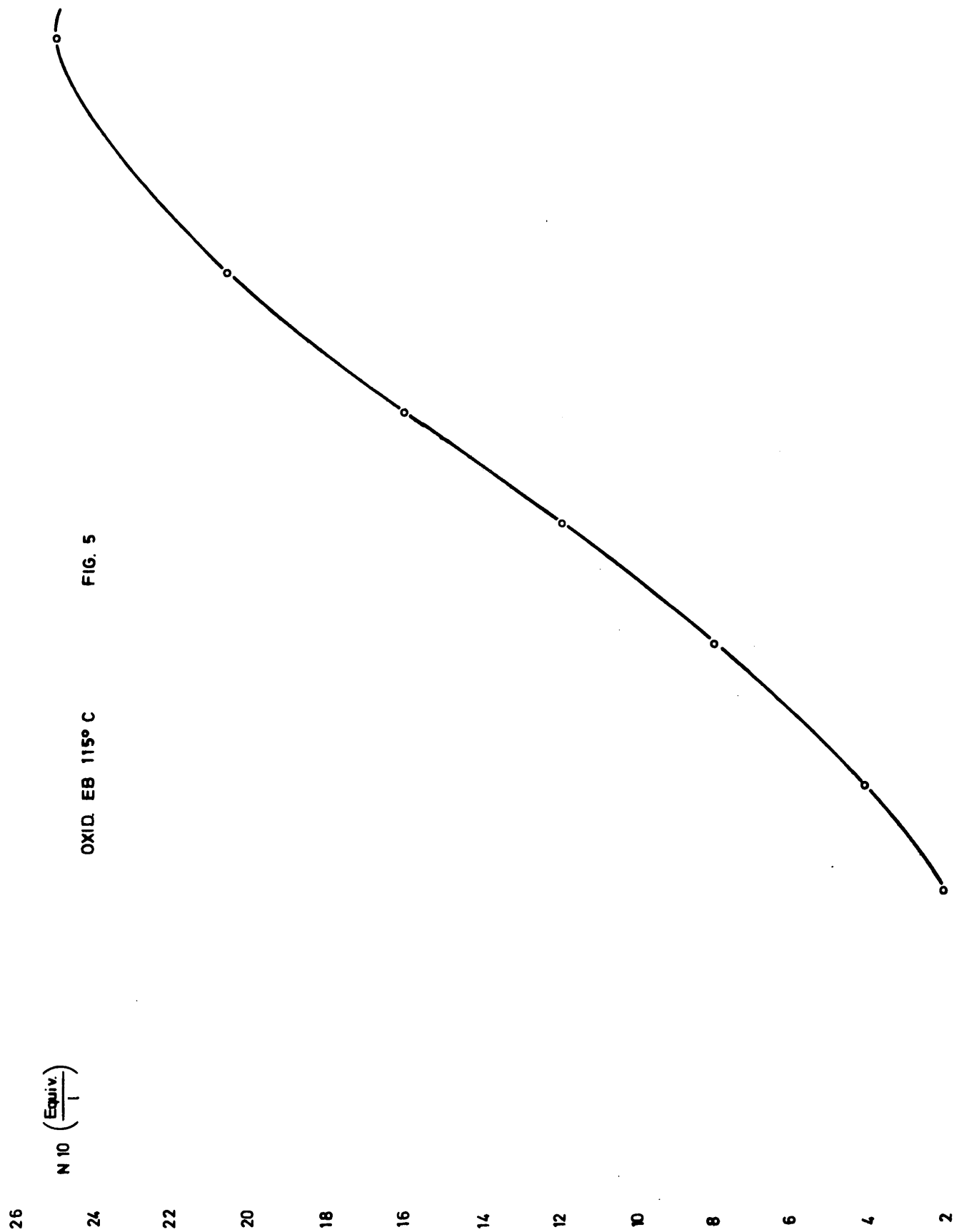


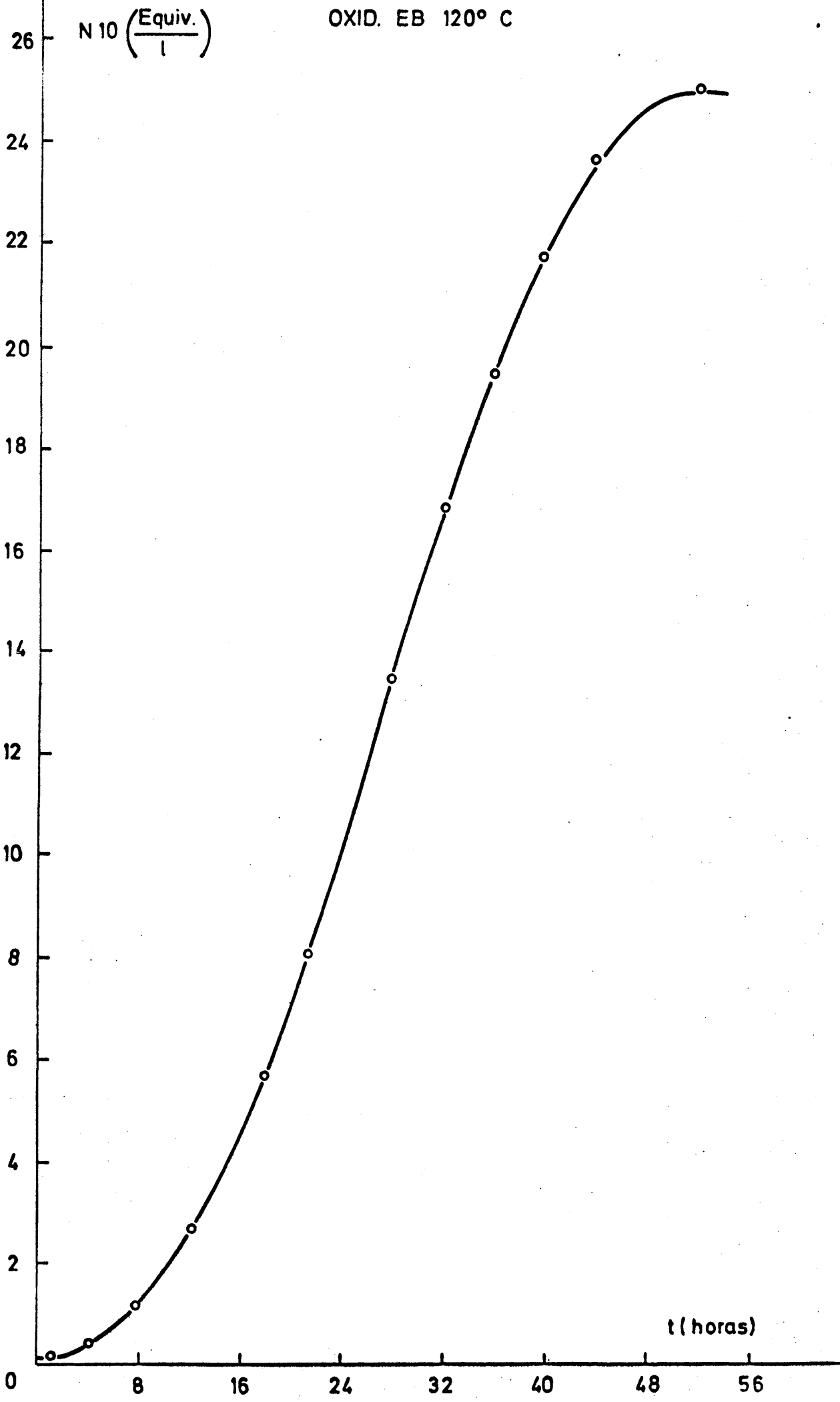
FIG. 5

OXID. EB 115° C

TABLA 4

Oxidación de EB. a 120°C con (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{Equiv.}}{1}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HEPB) %
1	119,5	1	0,20	0,20	0,10	0,139
2	119,5	2	0,30	0,30	0,15	0,208
3	119,6	4	0,50	0,50	0,25	0,347
4	120,0	6	0,75	0,75	0,37	0,520
5	119,6	8	1,20	1,20	0,60	0,835
6	119,6	10	1,90	1,90	0,95	1,320
7	120,0	12	2,70	2,70	1,35	1,875
8	120,0	14	3,60	3,60	1,80	2,500
9	120,6	16	4,50	4,50	2,25	3,125
10	119,7	20	7,00	7,00	3,50	4,860
11	120,3	24	10,30	10,30	5,15	7,150
12	119,5	28	13,50	13,50	6,75	9,390
13	119,5	32	17,00	17,00	8,50	11,800
14	120,5	36	19,50	19,50	9,75	13,550
15	120,0	40	21,70	21,70	10,85	15,100
16	120,0	44	23,70	23,70	11,85	16,500
17	120,0	48	24,50	24,50	12,25	17,050
18	120,0	52	25,00	25,00	12,50	17,400



5.1.3 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular

5.1.3.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Son las siguientes:

Reactor utilizado	(R-I).
Volumen de reacción	1000 ml.
Caudal de oxígeno utilizado	10 l/hr.
Volumen de muestra en cada toma ...	4 ml.
Isopropil-benceno utilizado	Purum > 99%; $d^{20}=0,851$; $n^{20} = 1,491$.

5.1.3.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del isopropil-benceno a 85°C.

El sistema se mantuvo durante 340 horas, en el transcurso de las cuales se hicieron las correspondientes tomas de muestra, para observar la variación de la concentración del hidropéroxido del isopropil-benceno producido con el tiempo.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5 y se han representado en la Figura 7, de la forma habitual: concentración del hidropéroxido, en equivalentes por litro en ordenadas, frente al tiempo expresado en horas en abcisas.

ii) Oxidación del isopropil-benceno a 100°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 140 horas, operándose en forma análoga al caso anterior. Los resultados se resumen en la Tabla 6 y se representan en la Figura 8.

TABLA 5

Oxidación de IPB a 85°C (Reactor I)

n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\text{ml S}_2\text{O}_3$ ml	(HPIP B)10 Equiv. 1	(HPIP B)10 mol 1	(HPIP B) %
1	85,2	5	0,4	0,4	0,20	0,320
2	85,2	10	0,8	0,8	0,40	0,608
3	85,2	20	2,4	2,4	1,20	1,825
4	85,2	30	4,3	4,3	2,15	3,270
5	85,8	40	6,3	6,3	3,15	4,790
6	86,0	50	8,7	8,7	4,35	6,610
7	86,0	60	11,2	11,2	5,60	8,510
8	86,0	70	14,0	14,0	7,00	10,650
9	85,5	80	16,6	16,6	8,30	12,620
10	85,5	90	19,0	19,0	9,50	14,450
11	85,5	100	21,7	21,7	10,85	16,500
12	85,5	110	24,5	24,5	12,25	18,630
13	86,0	120	26,7	26,7	13,35	20,300
14	85,8	130	29,7	29,7	14,85	22,600
15	85,8	140	32,0	32,0	16,00	24,300
16	85,8	150	34,8	34,8	17,40	26,450
17	85,6	160	37,0	37,0	18,50	28,100

TABLA 5 (Continuación)

Oxidación de IPB a 85°C (Reactor I)

n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B)	(HPIP B)10	(HPIP B)10	(HPIP B) %
			$\text{ml S}_2\text{O}_3$ ml	Equiv. l	mol l	
18	85,6	170	40,0	40,0	20,00	30,400
19	85,6	180	41,8	41,8	20,90	30,800
20	85,8	190	44,2	44,2	22,10	33,600
21	85,8	200	46,0	46,0	23,00	34,900
22	85,0	210	48,2	48,2	24,10	36,600
23	85,0	220	49,4	49,4	24,70	37,500
24	85,2	230	50,7	50,7	25,35	38,500
25	85,3	240	50,8	50,8	25,40	38,600
26	85,0	250	50,3	50,3	25,15	3'
27	85,4	260	48,4	48,4	24,20	
28	85,2	270	45,3	45,3	22,65	
29	85,2	280	37,2	37,2	18,60	
30	85,0	290	28,2	28,2	14,10	
31	84,5	300	21,1	21,1	10,55	
32	84,8	310	14,0	14,0	7,00	
33	84,8	320	10,3	10,3	5,1	
34	85,0	340	2,7	2,7	1,35	

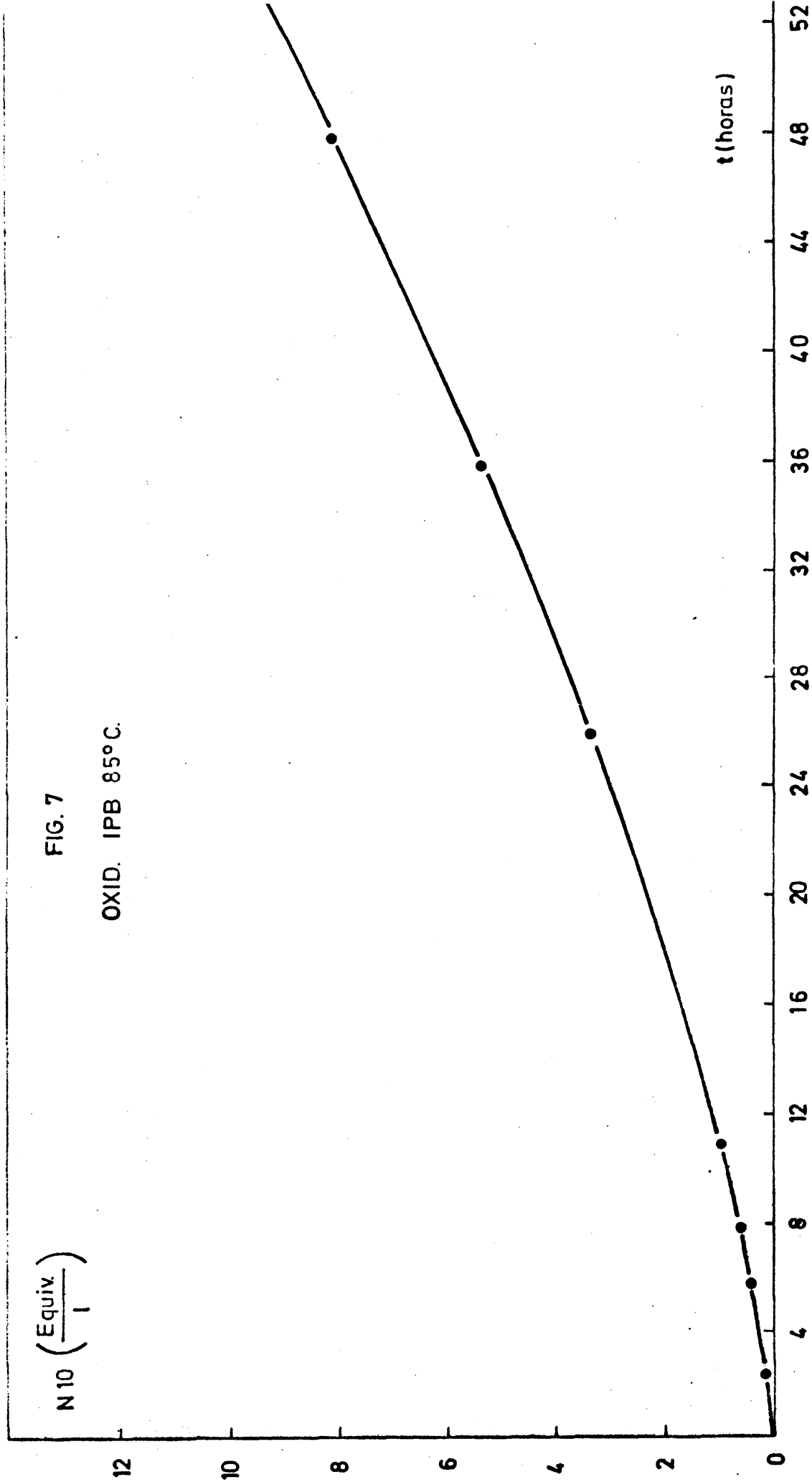


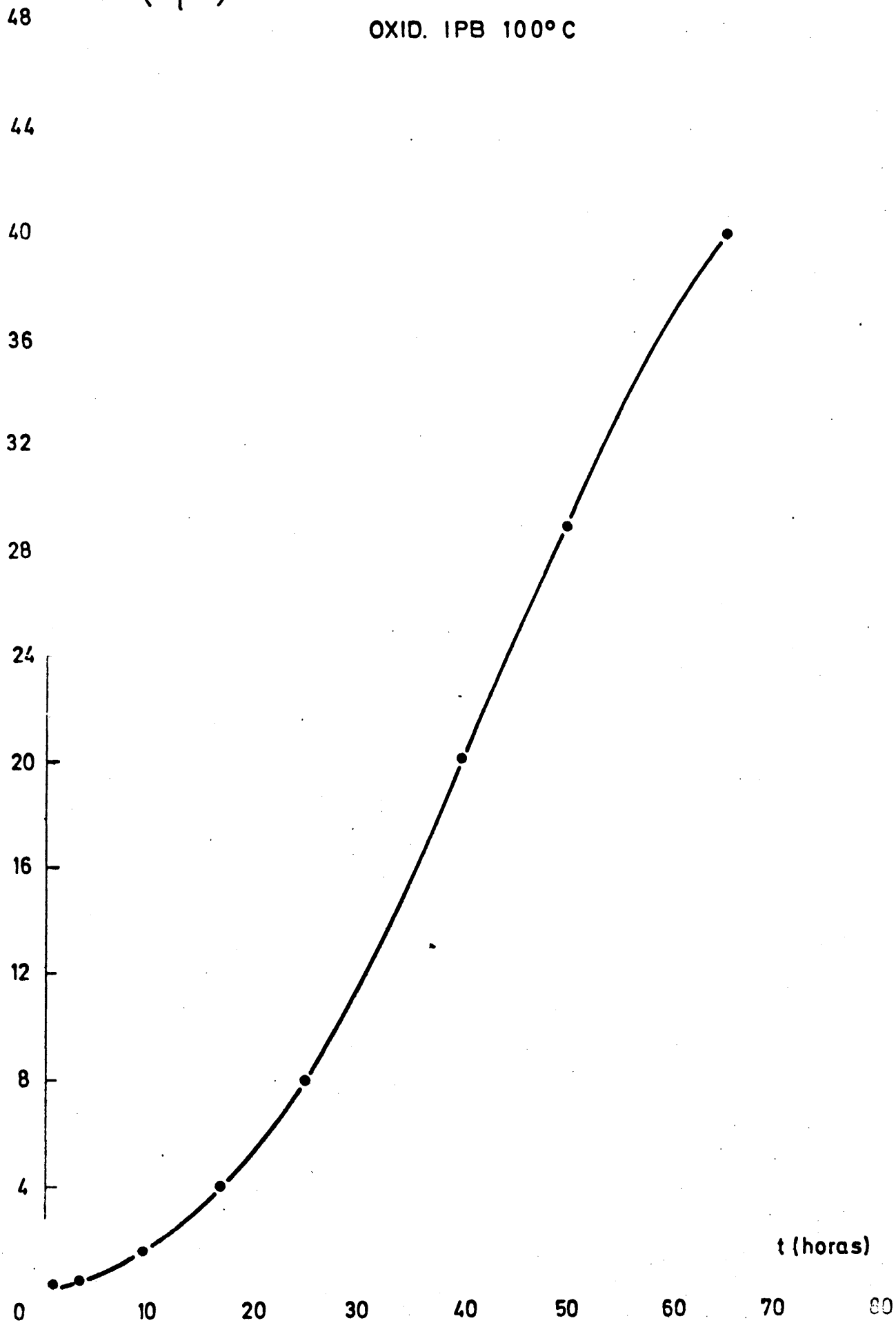
TABLA 6

Oxidación de IPB a 100°C (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPIP B)10 Equiv. $\frac{1}{1}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPIP B) %
1	99,8	5	0,5	0,5	0,25	0,38
2	99,8	10	1,5	1,5	0,75	1,14
3	99,8	15	3,0	3,0	1,50	2,18
4	100,0	20	5,5	5,5	2,75	4,18
5	100,0	25	8,0	8,0	4,00	6,08
6	100,0	30	11,7	11,7	5,85	8,90
7	100,0	35	15,0	15,0	7,50	11,40
8	100,0	40	20,3	20,3	10,15	15,43
9	100,5	45	24,0	24,0	12,00	18,25
10	100,5	50	28,8	28,8	14,40	21,90
11	100,3	55	32,3	32,3	16,55	24,50
12	100,3	60	37,0	37,0	18,50	28,10
13	100,0	65	40,3	40,3	20,15	30,70
14	100,0	70	42,9	42,9	21,45	32,60
15	100,0	75	45,2	45,2	22,60	34,40
16	100,0	80	46,5	46,5	23,25	35,30
17	100,0	85	47,0	47,0	23,50	35,70
18	100,0	90	47,0	47,0	23,50	35,70
19	100,0	95	45,3	45,3	23,65	34,50
20	100,0	100	43,0	43,0	21,50	32,70
21	100,0	105	35,0	35,0	17,50	26,60
22	100,0	110	27,0	27,0	13,50	20,50
23	100,0	115	20,2	20,2	10,10	15,35
24	100,0	120	14,2	14,2	7,10	10,80
25	100,0	125	10,0	10,0	5,00	7,60
26	100,0	130	6,8	6,8	3,40	5,17
27	100,0	140	3,3	3,3	1,65	1,25

N 10 ($\frac{\text{---}}{1}$)

OXID. IPB 100°C



iii) Oxidación del isopropil-benceno a 115°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 58 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 7 y se representan en la Figura 9.

iv) Oxidación del isopropil-benceno a 120°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 45 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 8 y se representan en la Figura 10.

5.2 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON NAFTENATO DE COBALTO, EN EL REACTOR (R-I).

Se ha estudiado la oxidación de los hidrocarburos aril-alifáticos: metil-benceno, etil-benceno e isopropil-benceno, en presencia de naftenato de cobalto, variando la temperatura. A continuación pasamos a la descripción de los experimentos realizados en este grupo de reacciones:

5.2.1 Oxidación del metil-benceno con oxígeno molecular

5.2.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos.

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-I).

Volumen de reacción 1000 ml.

Caudal de oxígeno utilizado 10 l/hr.

TABLA 7

Oxidación de IPB a 115°C (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{Equiv}}{1}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPIP B) %
1	115,0	2	0,3	0,3	0,15	0,228
2	115,0	5	1,7	1,7	0,85	1,295
3	115,0	8	4,3	4,3	2,15	3,275
4	115,0	10	7,0	7,0	3,50	5,320
5	115,0	12	10,8	10,8	5,40	8,200
6	115,0	15	19,2	19,2	9,60	14,600
7	115,3	18	28,2	28,2	14,10	21,400
8	115,2	20	32,5	32,5	16,25	24,700
9	115,0	22	37,0	37,0	18,50	28,100
10	115,5	25	43,0	43,0	21,50	32,700
11	115,0	30	45,0	45,0	22,50	34,200
12	115,0	32	42,0	42,0	21,00	31,900
13	115,0	34	38,0	38,0	19,00	28,900
14	114,8	35	30,0	30,0	15,00	22,800
15	114,6	36	23,0	23,0	11,50	17,500
16	114,6	38	16,0	16,0	8,00	12,160
17	115,0	40	12,0	12,0	6,00	9,130
18	114,8	45	7,0	7,0	3,50	5,320
19	114,8	50	4,7	4,7	2,35	3,570
20	115,0	58	2,1	2,1	1,05	1,600

OXID. IPB 115°C FIG. 9

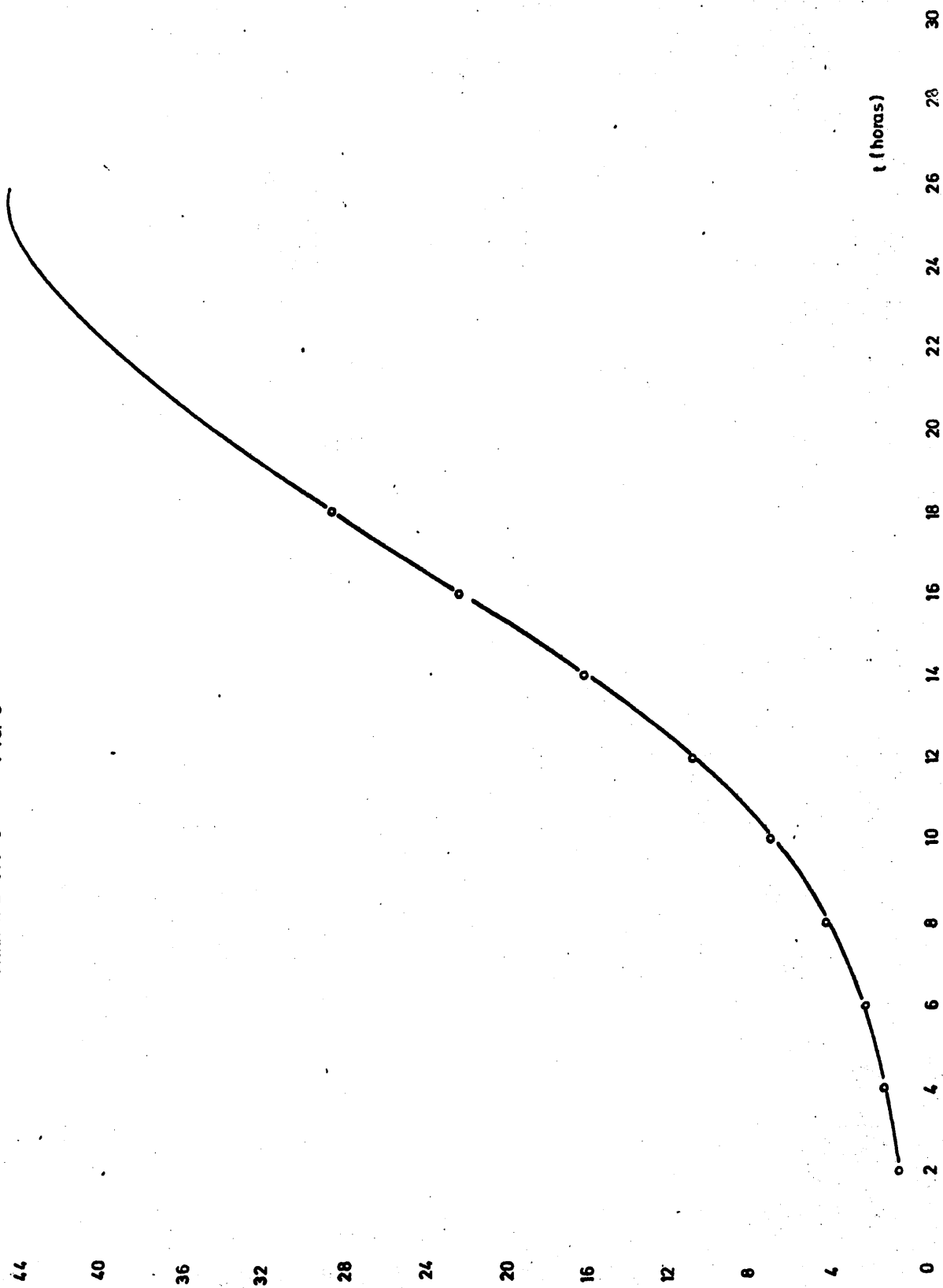


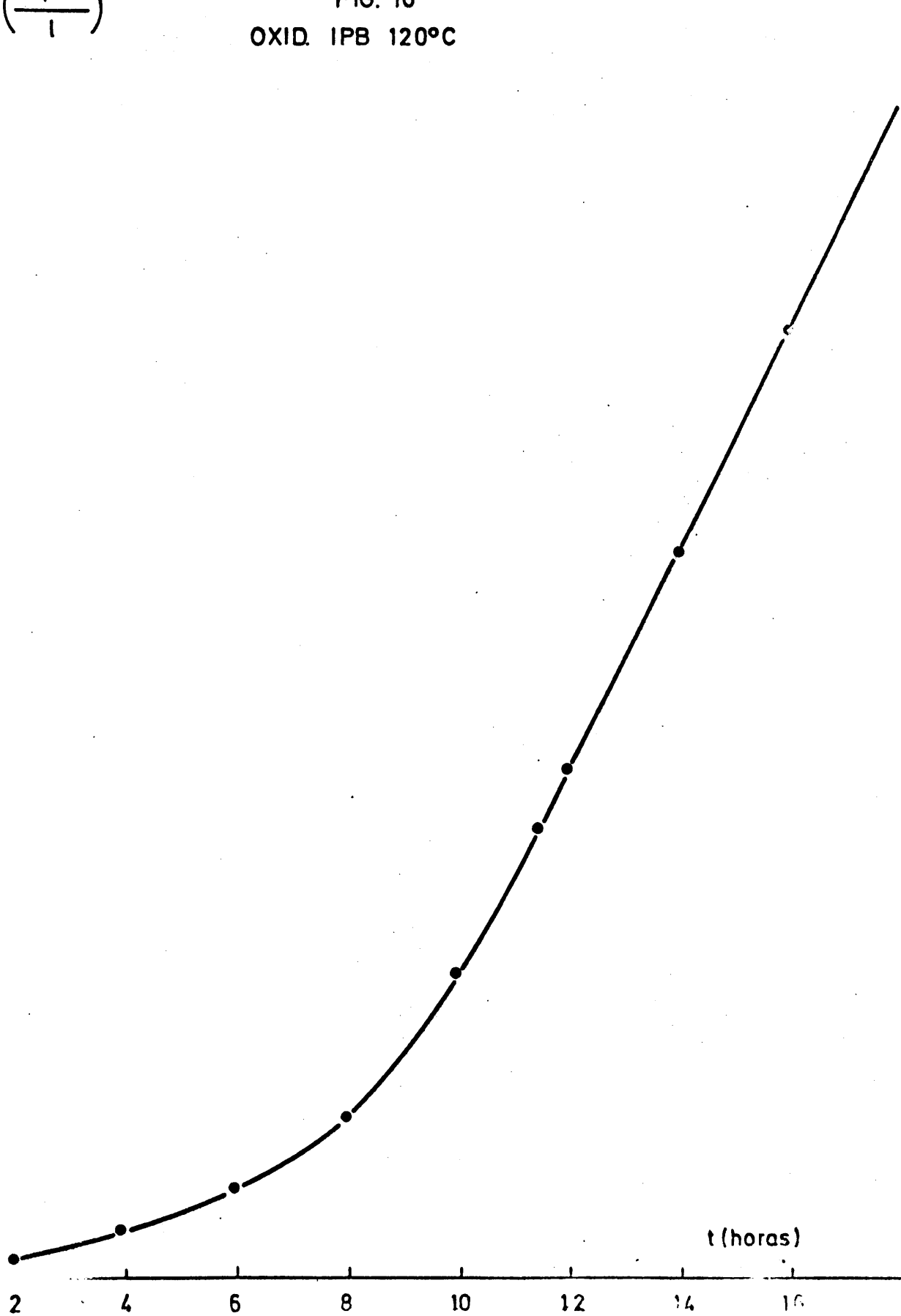
TABLA 8

Oxidación de IPB a 120°C (Reactor 1)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\text{ml S}_2\text{O}_3$ ml	(HPIP B)10 Equiv l	(HPIP B)10 mol l	(HPIP B) %
1	120,5	2	0,5	0,5	0,25	0,38
2	120,5	5	2,3	2,3	1,15	1,75
3	120,5	8	5,7	5,7	2,85	4,33
4	120,2	10	11,0	11,0	5,50	8,36
5	120,2	12	18,0	18,0	9,00	13,70
6	120,0	14	26,0	26,0	13,00	19,75
7	120,0	15	30,0	30,0	15,00	22,80
8	120,0	17	38,0	38,0	19,00	28,90
9	120,0	18	41,0	41,0	20,50	31,20
10	120,5	20	43,2	43,2	21,60	32,80
11	120,5	22	44,0	44,0	22,00	33,50
12	120,5	25	42,0	42,0	21,00	31,90
13	120,5	26	38,0	38,0	19,00	28,90
14	120,3	27	30,0	30,0	15,00	22,80
15	120,3	28	22,0	22,0	11,00	17,70
16	120,6	30	16,0	16,0	8,00	12,17
17	120,6	35	7,5	7,5	3,75	5,70
18	120,6	40	3,5	3,5	1,75	2,66
19	120,5	45	2,0	2,0	1,00	1,52

N 10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{1}\right)$

FIG. 10
OXID. IPB 120°C



Cantidad de Naf. Co usada ... 1ml. Naf. Co/1 MB.
Volumen extraído en cada
toma de muestra 4 ml.
Metil-benceno utilizado purum > 99%.

5.2.1.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del metil-benceno a 100°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 20 horas, obteniéndose una concentración máxima de hidroperóxido de metil-benceno de 0,05 N.

5.2.2. Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular

5.2.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-I).
Volumen de reacción 1000 ml.
Caudal de oxígeno utilizado ... 10 l/hr.
Cantidad de Naf. Co usado 1 ml. Naf. Co/1.EB.
Volumen de muestra extraído ... 4 ml.
Etil-benceno usado purum > 99%; $T_b = 134-136^\circ\text{C}$.

5.2.2.2 Experimentos realizados.

i) Oxidación del etil-benceno a 85°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 11 horas, operándose análogamente a los casos anteriores. Los resultados

se resumen en la Tabla 9 y se representan en la Figura 11.

ii) Oxidación del etil-benceno a 100°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 11 horas, operándose análogamente a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 10 y se representan en la Figura 12.

iii) Oxidación del etil-benceno a 115°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 11 horas, operándose análogamente a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 11 y se representan en la Figura 13.

5.2.3 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular

5.2.3.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Son las siguientes:

Reactor utilizado	(R-I).
Volumen de reacción	1000 ml.
Caudal de oxígeno utilizado	10 l/hr.
Cantidad de Naf. Co utilizado ..	1 ml. Naf.Co/l.IPB.
Volumen extraído en cada toma de muestra	4 ml.
Isopropil-benceno utilizado	purum $\geq 99\%$; $d^{20}=0,851$ $n^{20} = 1,491$.

TABLA 9

Oxidación de EB. a 85°C con Naf.Co (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\text{mlS}_2\text{O}_3 =$ ml	(HPEB)10 Equiv. 1	(HPEB)10 mol 1	(HPEB) %
1	85	0,5	0,30	0,30	0,15	0,208
2	85	1,0	0,45	0,45	0,22	0,313
3	85	1,5	0,80	0,80	0,40	0,556
4	85	2,0	1,00	1,00	0,50	0,695
5	85	3,0	1,60	1,60	0,80	0,111
6	85	4,0	2,10	2,10	1,05	1,452
7	85	5,0	2,65	2,65	1,32	1,842
8	85	6,0	3,25	3,25	1,62	2,280
9	85	7,0	3,75	3,75	1,87	2,610
10	85	8,0	4,25	4,25	2,12	2,950
11	85	9,0	4,80	4,80	2,40	3,340
12	85	10,0	5,15	5,15	2,57	3,580
13	85	11,0	5,20	5,20	2,60	3,610

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{1}\right)$

FIG. 11

OXID. EB A 85°C { CON NAF.CO...○
SIN NAF.CO...●

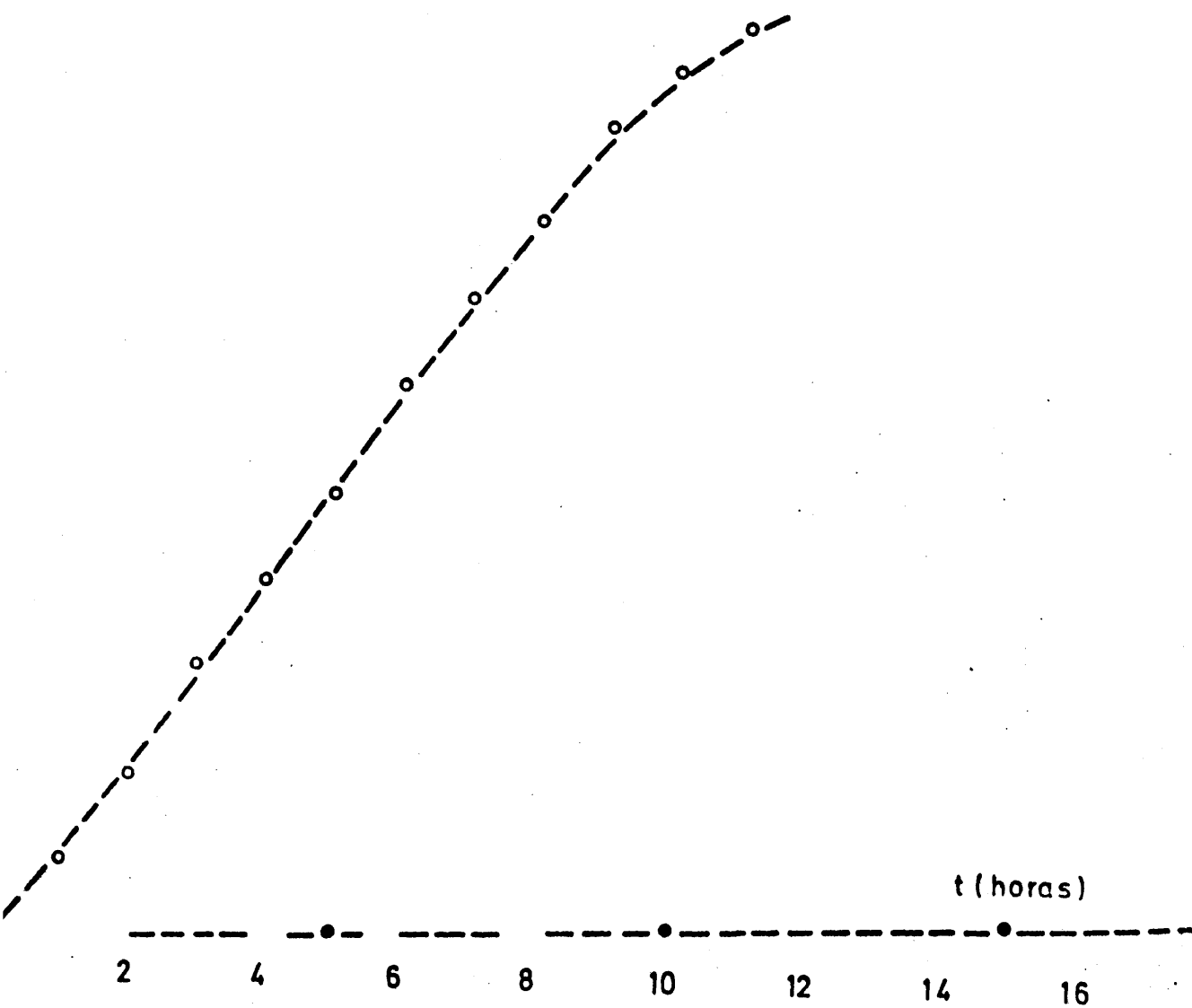


TABLA 10

Oxidación de EB. a 100°C con Naf.Co (Reactor 1)

n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{mlS}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{Equiv}}{1}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPEB) %
1	100,0	0,5	0,20	0,20	0,100	0,139
2	100,0	1,0	0,45	0,45	0,225	0,306
3	100,0	1,5	0,55	0,55	0,275	0,382
4	100,0	2,0	0,75	0,75	0,375	0,522
5	100,0	2,5	0,90	0,90	0,450	0,625
6	100,0	3,0	1,05	1,05	0,525	0,730
7	100,0	4,0	1,30	1,30	0,650	0,925
8	100,0	5,0	1,55	1,55	0,775	1,084
9	100,0	6,0	1,90	1,90	0,950	1,320
10	100,0	7,0	2,15	2,15	1,075	1,495
11	100,0	8,0	2,40	2,40	1,200	1,670
12	100,0	9,0	2,65	2,65	1,325	1,840
13	100,0	10,0	2,85	2,85	1,425	1,984
14	100,0	11,0	2,95	2,95	1,475	2,050

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{1}\right)$

FIG. 12

OXID. EB A 100°C { CON NAFECO...°
SIN NAFECO...•

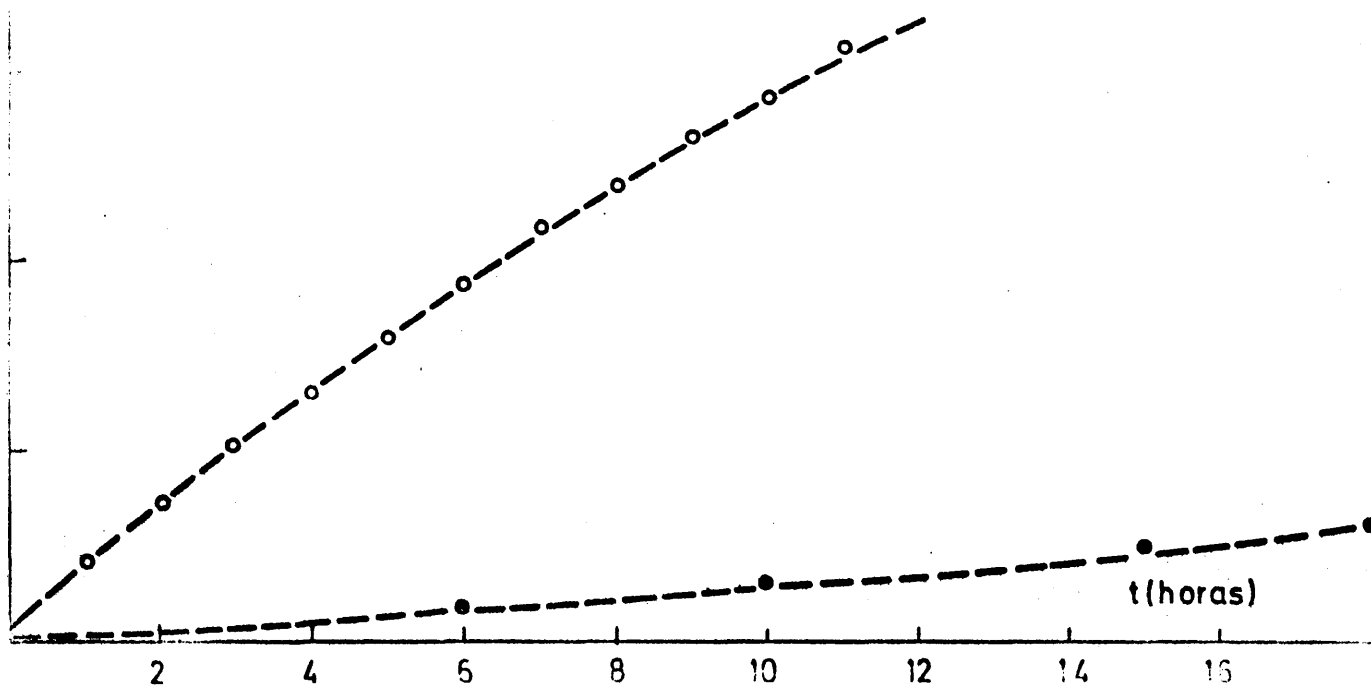


TABLA 11

Oxidación de EB. a 115°C con Naf.Co (Reactor I)

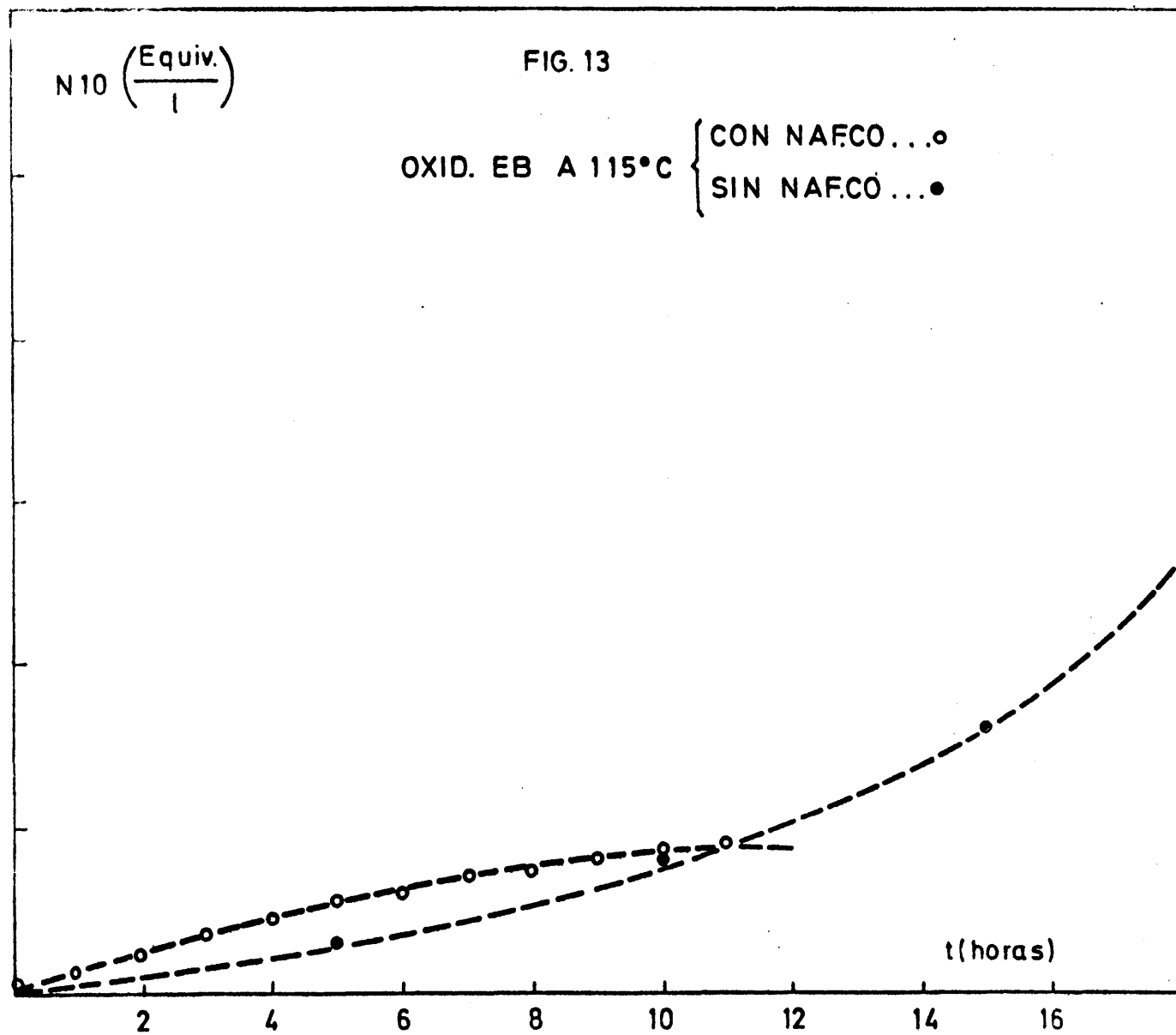
nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{Equiv.}}{1}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPEB) %
1	115,0	0,5	0,10	0,10	0,050	0,069
2	115,0	1,0	0,15	0,15	0,075	0,104
3	115,0	2,0	0,20	0,20	0,100	0,139
4	115,0	3,0	0,35	0,35	0,175	0,243
5	115,0	4,0	0,45	0,45	0,225	0,313
6	115,0	5,0	0,55	0,55	0,275	0,386
7	115,0	6,0	0,60	0,60	0,300	0,417
8	115,0	7,0	0,70	0,70	0,350	0,487
9	115,0	8,0	0,75	0,75	0,375	0,522
10	115,0	9,0	0,80	0,80	0,400	0,556
11	115,0	10,0	0,85	0,85	0,425	0,590
12	115,0	11,0	0,85	0,85	0,425	0,590

FIG. 13

$N_{10} \left(\frac{\text{Equiv.}}{l} \right)$

OXID. EB A 115°C { CON NAFCO...○
SIN NAFCO...●

t(horas)



5.2.3.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del isopropil-benceno a 85°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 20 horas, operándose análogamente a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 12 y se han representado en la Figura 14.

ii) Oxidación del isopropil-benceno a 100°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 20 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 13 y se representan en la Figura 15.

iii) Oxidación del isopropil-benceno a 115°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 20 horas, operándose análogamente a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 14 y se representan en la Figura 16.

5.3 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON NAFTENATO DE COBALTO, EN EL REACTOR (R-II)

Se ha estudiado la oxidación del etil-benceno e isopropil-benceno en presencia de naftenato de cobalto, variando la temperatura, para un reactor (R-II) de volumen 20 veces menor.

A continuación pasamos a la descripción de los experimentos realizados en este grupo de reacciones.

TABLA 12

Oxidación de IPB a 85°C con Naf.Co (Reactor I)

n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{Equiv}}{1}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPIP B) %
1	85,0	1	2,2	2,2	1,10	1,67
2	84,8	2	4,5	4,5	2,25	3,42
3	84,8	3	6,8	6,8	3,40	5,17
4	84,8	4	10,0	10,0	5,00	7,60
5	84,8	5	12,2	12,2	6,10	9,27
6	85,0	6	15,2	15,2	7,60	11,55
7	85,0	7	17,5	17,5	8,75	13,30
8	85,0	8	20,3	20,3	10,15	15,45
9	85,0	9	22,3	22,3	11,15	16,96
10	85,2	10	24,4	24,4	12,20	18,55
11	85,2	11	27,5	27,5	13,75	20,90
12	85,0	12	29,4	29,4	14,70	22,35
13	85,0	13	31,6	31,6	15,80	24,00
14	85,0	14	33,6	33,6	16,80	25,55
15	84,8	15	35,7	35,7	17,85	27,15
16	84,8	16	37,9	37,9	18,95	28,80
17	84,8	17	40,2	40,2	20,10	30,50
18	84,8	18	41,8	41,8	20,90	31,80
19	85,0	19	43,5	43,5	21,75	33,10
20	85,0	20	44,8	44,8	22,40	34,10

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{l}\right)$

FIG. 14

OXID. IPB A 85°C { CON NAFCO...
SIN NAFCO...

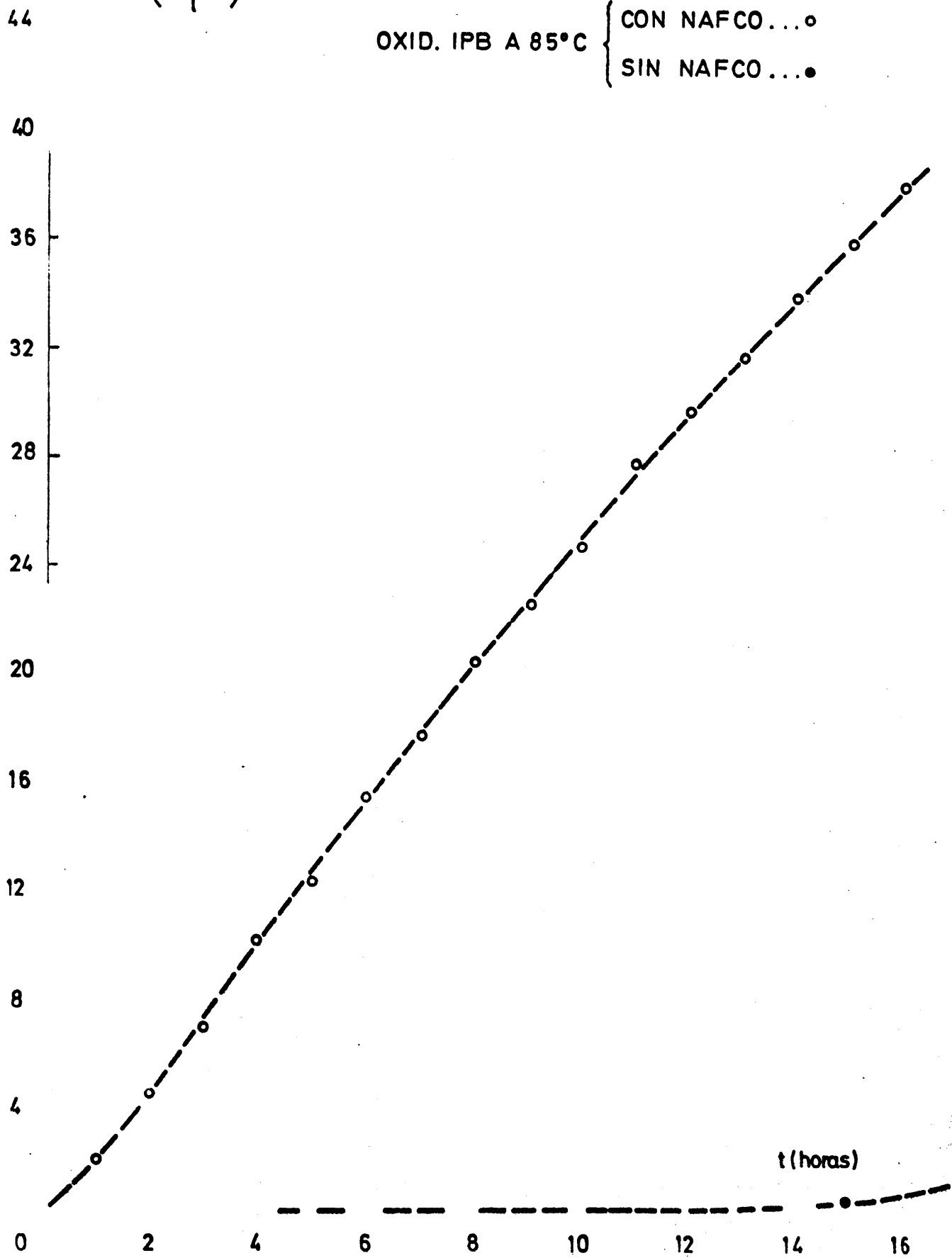


TABLA 13

Oxidación de IPB a 100°C con Naf.Co (Reactor I)

nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) mlS_2O_3 ml	(HPIP B)10 Equiv l	(HPIP B)10 mol l	(HPIP B) %
1	100,0	1	2,1	2,1	1,05	1,595
2	100,2	2	4,4	4,4	2,20	3,345
3	100,4	3	7,0	7,0	3,50	5,320
4	100,0	4	8,6	8,6	4,30	6,540
5	99,8	5	12,4	12,4	6,20	9,410
6	99,7	6	14,9	14,9	7,45	11,320
7	99,8	7	17,8	17,8	8,90	13,540
8	99,8	8	20,2	20,2	10,10	15,350
9	100,3	9	22,5	22,5	11,25	17,200
10	100,5	10	24,3	24,3	12,15	18,500
11	100,2	11	27,1	27,1	13,55	20,300
12	100,0	12	29,0	29,0	14,50	22,050
13	100,0	13	31,7	31,7	15,85	24,100
14	100,2	14	33,0	33,0	16,50	25,100
15	100,2	15	35,8	35,8	17,90	27,200
16	99,8	16	37,5	37,5	18,75	28,500
17	99,7	17	40,0	40,0	20,00	30,400
18	99,7	18	41,5	41,5	20,75	31,500
19	99,5	19	43,4	43,4	21,70	33,000
20	99,8	20	44,8	44,8	22,40	34,050

FIG. 15

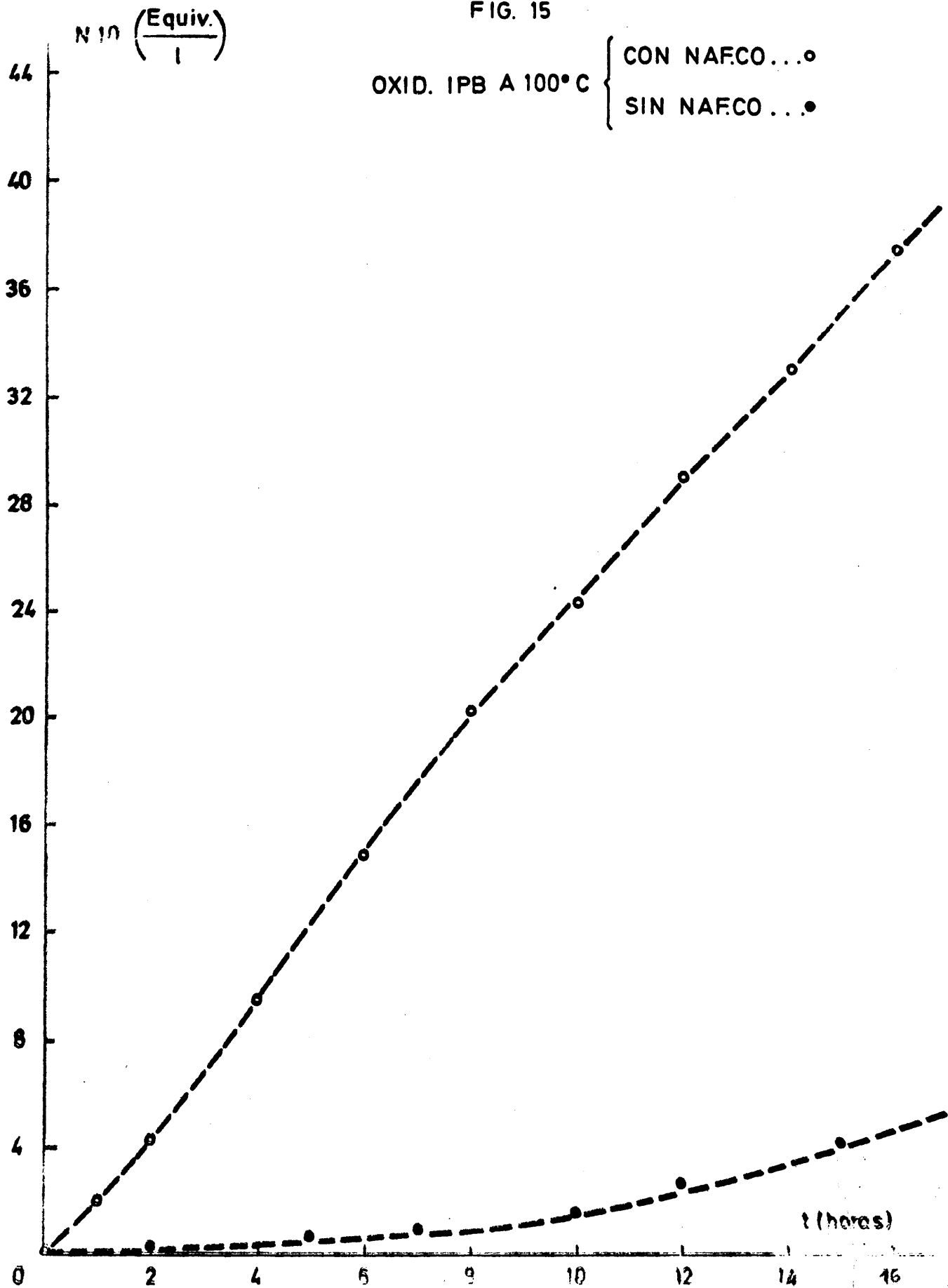
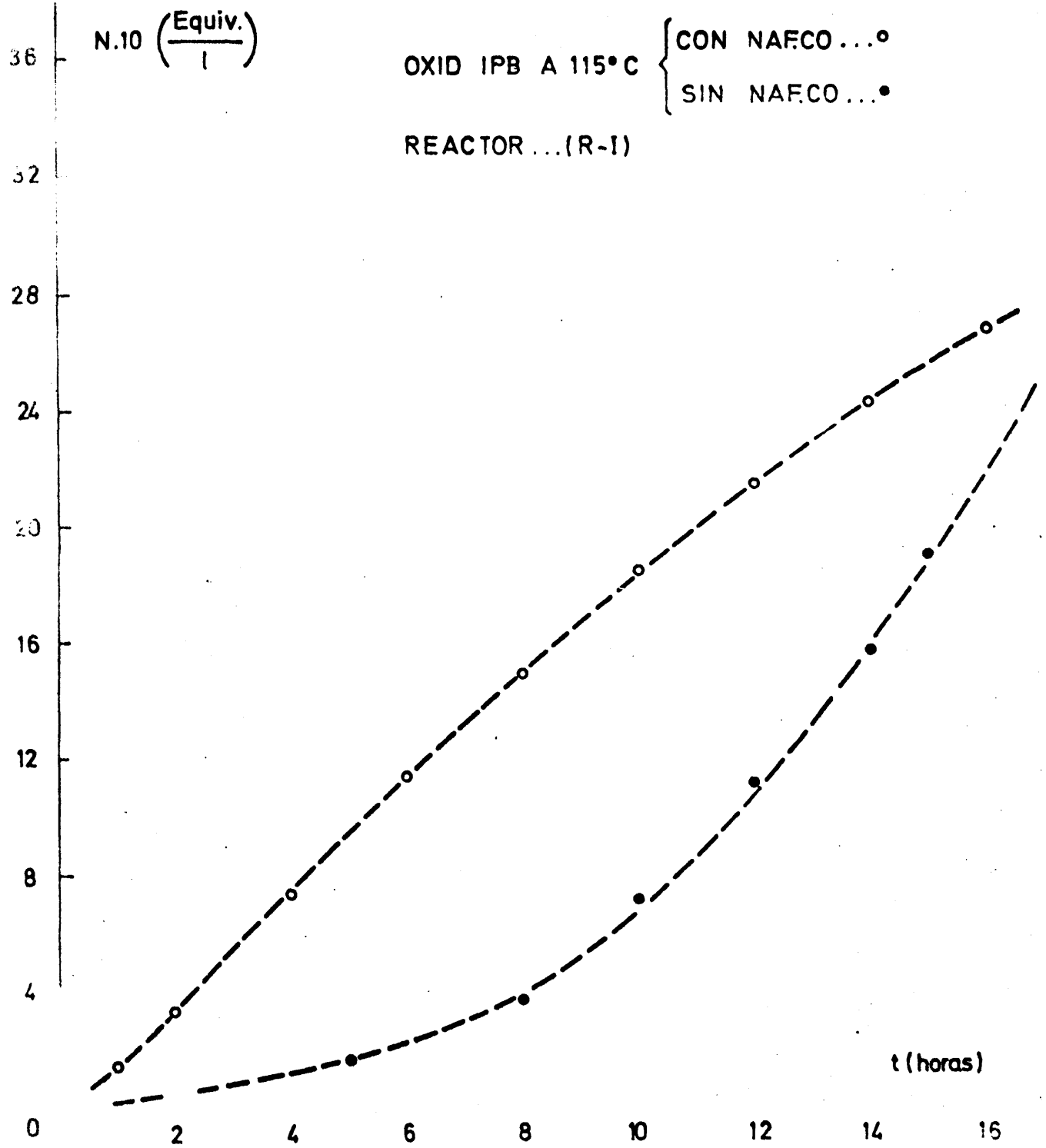


TABLA 14

Oxidación de IPB a 115°C con Naf.Co (Reactor I)

n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPIP B) $\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{Equiv}}{1}$	(HPIP B)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPIP B) %
1	115,0	1	1,4	1,4	0,70	1,065
2	115,0	2	3,3	3,3	1,65	2,510
3	114,8	3	5,4	5,4	2,70	4,110
4	115,0	4	7,3	7,3	3,65	5,550
5	115,0	5	9,7	9,7	4,85	7,370
6	115,0	6	11,3	11,3	5,65	8,588
7	115,0	7	13,7	13,7	6,85	10,420
8	115,0	8	14,9	14,9	7,45	11,330
9	114,7	9	17,0	17,0	8,50	12,920
10	115,0	10	18,4	18,4	9,20	14,000
11	115,0	11	20,2	20,2	10,10	15,350
12	115,0	12	21,4	21,4	10,70	16,280
13	115,0	13	23,3	23,3	11,65	17,720
14	115,0	14	24,2	24,2	12,10	18,400
15	115,0	15	25,8	25,8	12,90	19,600
16	115,0	16	26,7	26,7	13,35	20,800
17	115,0	17	28,0	28,0	14,00	21,300
18	115,0	18	28,5	28,5	14,25	21,700
19	115,0	19	29,3	29,3	14,65	22,300
20	115,0	20	30,5	30,5	15,25	23,200

FIG. 16



5.3.1 Oxidación del etil-benceno con oxígeno molecular

5.3.1.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-II).

Volumen de reacción 1000 ml.

Caudal de oxígeno 10 l/hr.

Cantidad de naf.Co 1 ml.Naf.Co/l.EB.

Volumen de muestra extraído 15 ml.

Etil-benceno usado purum > 99%;

$T_b = 134 - 136^{\circ}\text{C}.$

5.3.1.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del etil-benceno a 85°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 8 horas, operándose de forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 15 y se representan en la Figura 17.

ii) Oxidación del etil-benceno a 100°C .

Se mantuvo el sistema en reacción durante 8 horas, operándose en forma análoga a casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 16 y se representan en la Figura 18.

iii) Oxidación del etil-benceno a 115°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 6 horas, 30 minutos, operándose de forma análoga a los casos anterior-

TABLA 15

Oxidación de EB. a 85°C con Naf. Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv/l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
1	1	a	85,0	0,5	0,25	0,25	0,125	0,134
1	1	b	85,2	1,0	0,50	0,50	0,250	0,348
1	2	a	85,2	1,0	0,50	0,50	0,250	0,348
1	2	b	85,5	1,5	0,70	0,70	0,350	0,487
1	3	a	85,5	1,5	0,70	0,70	0,350	0,487
1	3	b	85,6	2,0	0,90	0,90	0,450	0,626
2	1	a	85,6	2,0	0,85	0,85	0,425	0,581
2	1	b	85,3	2,5	1,10	1,10	0,550	0,765
2	2	a	85,3	2,5	1,15	1,15	0,575	0,800
2	2	b	85,0	3,0	1,30	1,30	0,650	0,905
2	3	a	85,0	3,0	1,25	1,25	0,625	0,869
2	3	b	85,0	3,5	1,40	1,40	0,700	0,975

TABLA 15 (Continuación)

Oxidación de EB. a 85°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
3	1	a	85,0	3,5	1,40	1,40	0,700	0,975
3	1	b	85,5	4,0	1,65	1,65	0,825	1,148
3	2	a	85,5	4,0	1,70	1,70	0,850	1,183
3	2	b	85,3	4,5	1,90	1,90	0,950	1,320
3	3	a	85,3	4,5	1,80	1,80	0,900	1,252
3	3	b	85,5	5,0	2,00	2,00	1,000	1,390
4	1	a	85,5	5,0	1,95	1,95	0,975	1,355
4	1	b	85,3	5,5	2,20	2,20	1,100	1,530
4	2	a	85,3	5,5	2,15	2,15	1,075	1,495
4	2	b	85,2	6,0	2,30	2,30	1,150	1,600
4	3	a	85,2	6,0	2,20	2,20	1,100	1,530
4	3	b	85,5	6,5	2,50	2,50	1,250	1,740

TABLA 15 (Continuación)

Oxidación de EB. a 85°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ ²⁻ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
5	1	a	85,5	6,5	2,60	2,60	1,300	1,810
5	1	b	85,3	7,0	2,90	2,90	1,450	2,015
5	2	a	85,3	7,0	2,60	2,60	1,300	1,810
5	2	b	85,0	7,5	2,90	2,90	1,450	2,015
5	3	a	85,0	7,5	2,80	2,80	1,400	1,945
5	3	b	85,0	8,0	3,10	3,10	1,550	2,150

$N \cdot 10 \left(\frac{\text{Equiv.}}{l} \right)$

FIG. 17
OXID. EB. A 85°C CON NAFECO
REACTOR...(R-II)

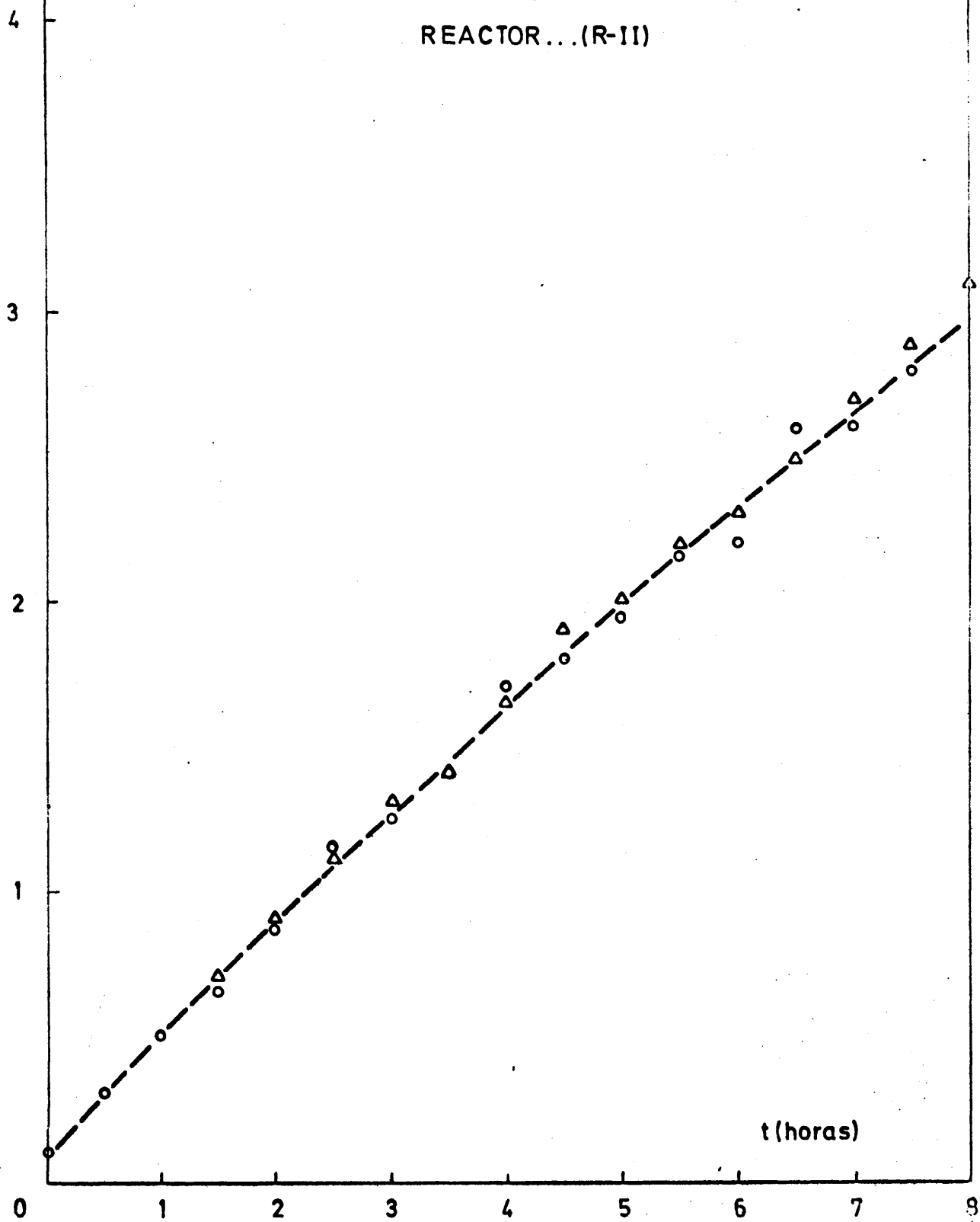


TABLA 16

Oxidación de EB. a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ = /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
1	1	a	100,0	0,5	0,25	0,25	0,125	0,174
1	1	b	100,0	1,0	0,55	0,55	0,275	0,382
1	2	a	100,0	1,0	0,50	0,50	0,250	0,347
1	2	b	100,0	1,5	0,70	0,70	0,350	0,487
1	3	a	100,0	1,5	0,75	0,75	0,375	0,522
1	3	b	100,0	2,0	0,85	0,85	0,425	0,591
2	1	a	100,0	2,0	0,85	0,85	0,425	0,591
2	1	b	100,0	2,5	1,10	1,10	0,550	0,765
2	2	a	100,0	2,5	1,05	1,05	0,525	0,730
2	2	b	100,0	3,0	1,30	1,30	0,650	0,905
2	3	a	100,0	3,0	1,25	1,25	0,625	0,869
2	3	b	100,0	3,5	1,45	1,45	0,725	1,010

TABLE 16 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEE)10 mol/l	(HPEB) %
3	1	a	100,0	3,5	1,40	1,40	0,700	0,974
3	1	b	100,2	4,0	1,60	1,60	0,800	1,130
3	2	a	100,2	4,0	1,50	1,50	0,750	1,044
3	2	b	100,2	4,5	1,60	1,60	0,800	1,130
3	3	a	100,2	4,5	1,70	1,70	0,850	1,182
3	3	b	100,4	5,0	1,80	1,80	0,900	1,251
4	1	a	100,4	5,0	1,75	1,75	0,875	1,216
4	1	b	100,4	5,5	1,85	1,85	0,925	1,286
4	2	a	100,4	5,5	1,90	1,90	0,950	1,320
4	2	b	100,2	6,0	1,90	1,90	0,950	1,320
4	3	a	100,2	6,0	2,00	2,00	1,000	1,390
4	3	b	100,3	6,5	2,10	2,10	1,050	1,460

TABLA 16 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

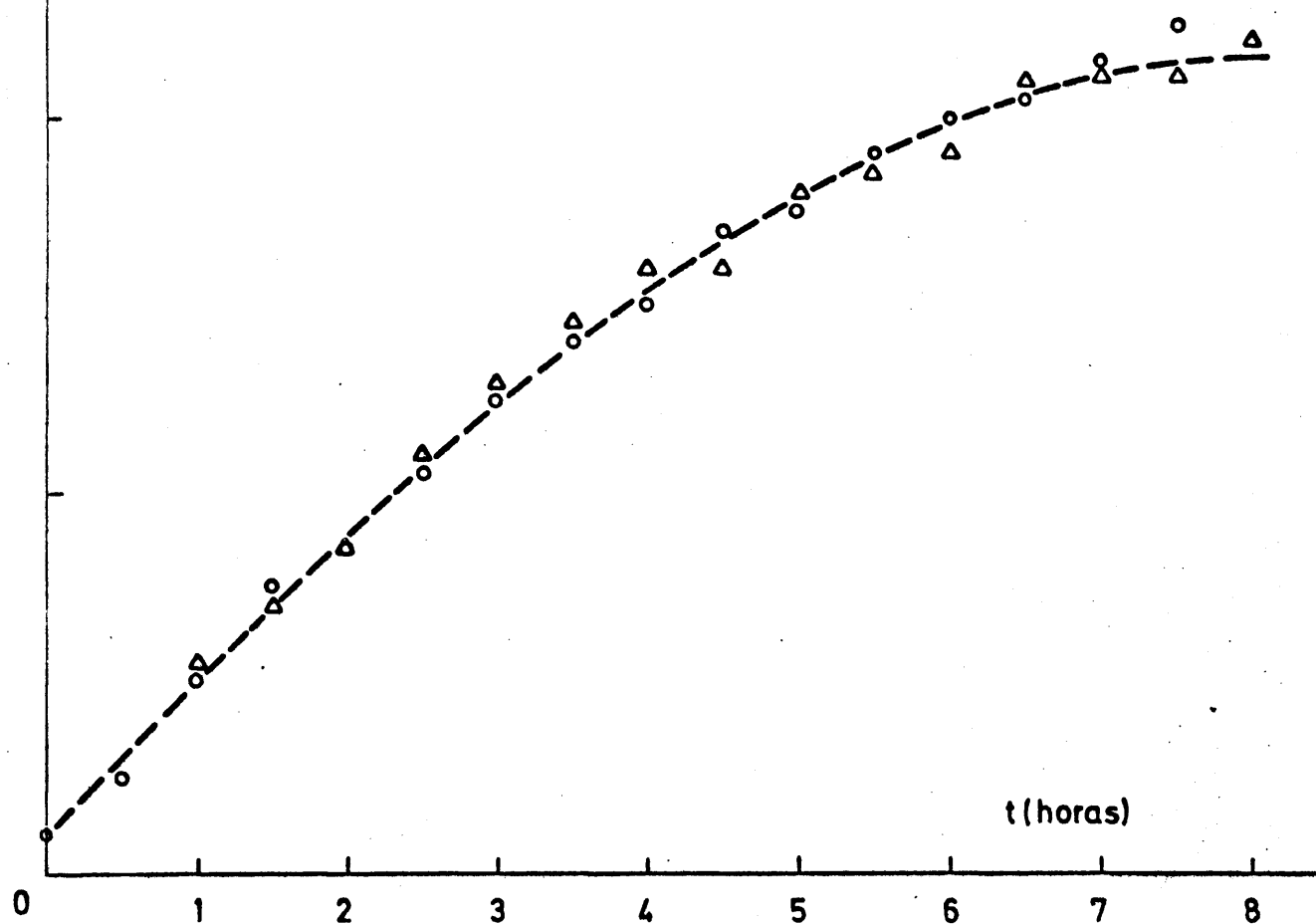
Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ ⁼ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
5	1	a	100,3	6,5	2,05	2,05	1,025	1,425
5	1	b	100,3	7,0	2,10	2,10	1,050	1,460
5	2	a	100,3	7,0	2,15	2,15	1,075	1,495
5	2	b	100,2	7,5	2,10	2,10	1,050	1,460
5	3	a	100,2	7,5	2,25	2,25	1,125	1,565
5	3	b	100,2	8,0	2,20	2,20	1,100	1,530

$N_{10} \left(\frac{\text{Equiv.}}{1} \right)$

FIG. 18

OXID. EB. A 100°C CON NAFCO

REACTOR...(R-II).



res. Los resultados se resumen en la Tabla 17 y se representan en la Figura 19.

5.3.2 Oxidación del isopropil-benceno con oxígeno molecular

5.3.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos.

Son las siguientes:

Reactor utilizado	(R-II).
Volumen de reacción	50 ml.
Caudal de oxígeno	10 l/hr.
Cantidad de Naf.Co	1 ml.Naf.Co/l.IPB.
Volumen de muestra extraída	15 ml.
Isopropil-benceno utilizado	purum > 99%; $d^{20} = 0,851$ $n^{20} = 1,491$.

5.3.2.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del isopropil-benceno a 85°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 9 horas, operándose de forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 18 y se representan en la Figura 20.

ii) Oxidación del isopropil-benceno a 100°C.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 9 horas, operándose de forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 19 y se representan en la Figura 21.

Oxidación de EB. a 115°C con Naf.Co (Factor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
1	1	a	115,0	0,5	0,15	0,15	0,075	0,104
1	1	b	115,0	1,0	0,20	0,20	0,100	0,139
1	2	a	115,0	1,0	0,20	0,20	0,100	0,139
1	2	b	115,3	1,5	0,25	0,25	0,125	0,174
1	3	a	115,3	1,5	0,20	0,20	0,100	0,139
1	3	b	115,3	2,0	0,25	0,25	0,125	0,174
2	1	a	115,3	2,0	0,30	0,30	0,150	0,285
2	1	b	115,3	2,5	0,30	0,30	0,150	0,285
2	2	a	115,3	2,5	0,40	0,40	0,200	0,278
2	2	b	115,0	3,0	0,45	0,45	0,225	0,313
2	3	a	115,0	3,0	0,40	0,40	0,200	0,278
2	3	b	115,0	3,5	0,40	0,40	0,200	0,278

TABLA 17 (Continuación)

Oxidación de EB. a 115°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
3	1	a	115,0	3,5	0,45	0,45	0,225	0,313
3	1	b	115,2	4,0	0,45	0,45	0,225	0,313
3	2	a	115,2	4,0	0,50	0,50	0,250	0,348
3	2	b	115,2	4,5	0,60	0,60	0,300	0,417
3	3	a	115,2	4,5	0,50	0,50	0,250	0,348
3	3	b	115,4	5,0	0,65	0,65	0,325	0,452
4	1	a	115,4	5,0	0,60	0,60	0,300	0,417
4	1	b	115,4	5,5	0,55	0,55	0,275	0,382
4	2	a	115,5	5,5	0,70	0,70	0,350	0,487
4	2	b	115,5	6,0	0,80	0,80	0,400	0,556
4	3	a	115,5	6,0	0,70	0,70	0,350	0,487
4	3	b	115,5	6,5	0,70	0,70	0,350	0,487

3

 $N_{10} \left(\frac{\text{Equiv.}}{l} \right)$

FIG. 19

OXID. EB A 115°C CON NAFCO
REACTOR...(R-II)

2

1

0

 $t(\text{horas})$

8

7

6

5

4

3

2

1

TABLA 18

Oxidación de IPB a 85°C con NaF.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HFIPB) $\text{mlS}_2\text{O}_3/\text{ml}$	(HPIPB)10 Equiv/l	(HPIPE) mol/l	(HFIPB) %
1	1	a	85,0	1,0	9,2	9,2	0,46	7,00
1	1	b	85,0	1,5	12,0	12,0	0,60	9,12
1	1	c	85,0	2,0	16,0	16,0	0,80	12,17
1	2	a	85,0	1,5	14,8	14,8	0,74	11,25
1	2	b	85,0	2,0	16,0	16,0	0,80	12,17
1	2	c	85,2	2,5	23,0	23,0	1,15	17,50
1	3	a	85,0	2,0	18,0	18,0	0,90	13,70
1	3	b	85,2	2,5	20,5	20,5	1,02	15,60
1	3	c	85,3	3,0	23,5	23,5	1,17	17,85

TABLA 18 (Continuación)

Oxidación de IPB a 85°C con Naf.Co (ReactorII)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIFB) %
2	1	a	85,2	2,5	22,0	22,0	1,10	16,73
2	1	b	85,3	3,0	25,2	25,2	1,26	19,15
2	1	c	85,0	3,5	28,5	28,5	1,42	21,70
2	2	a	85,3	3,0	24,0	24,0	1,20	18,25
2	2	b	85,0	3,5	26,0	26,0	1,30	19,75
2	2	c	84,7	4,0	28,7	28,7	1,43	21,80
2	3	a	85,0	3,5	27,5	27,5	1,37	20,90
2	3	b	84,7	4,0	28,0	28,0	1,40	21,30
2	3	c	84,8	4,5	29,5	29,5	1,47	22,45

TABLA 18 (Continuación)

Oxidación de IPB a 85°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ ⁼ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
3	1	a	84,7	4,0	30,0	30,0	1,50	22,80
3	1	b	84,8	4,5	34,0	34,0	1,70	25,85
3	1	c	85,0	5,0	36,5	36,5	1,82	27,75
3	2	a	84,8	4,5	31,0	31,0	1,55	23,50
3	2	b	85,0	5,0	34,3	34,3	1,71	26,10
3	2	c	85,2	5,5	38,7	38,7	1,93	29,40
3	3	a	85,0	5,0	35,7	35,7	1,78	27,15
3	3	b	85,2	5,5	38,0	38,0	1,90	28,90
3	3	c	85,0	6,0	37,7	37,7	1,88	28,70

Oxidación de IPB a 85°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
1	1	a	85,2	5,5	36,0	36,0	1,80	27,40
1	1	b	85,0	6,0	41,0	41,0	1,05	31,20
4	1		85,0	6,5	39,5	39,5	,97	30,00
4	2	a	85,0	6,0	39,0	39,0	1,95	29,65
4	2	b	85,0	6,5	42,8	42,8	2,14	32,50
4	2	c	85,5	7,0	44,0	44,0	2,20	33,50
4	3	a	85,0	6,5	40,0	40,0	2,00	30,40
4	3	b	85,5	7,0	42,0	42,0	2,10	31,90
4	3	c	85,3	7,5	44,5	44,5	2,22	33,80

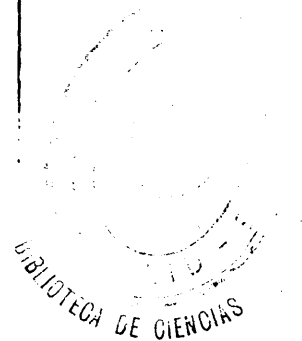


TABLA 18 (Continuación)

Oxidación de IPB a 85°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ = /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
5	1	a	85,5	7,0	43,0	44,5	2,22	32,70
5	1	b	85,3	7,5	45,0	45,0	2,25	35,20
5	1	c	85,0	8,0	47,7	47,7	2,38	36,30
5	2	a	85,3	7,5	44,0	44,0	2,20	33,45
5	2	b	85,0	8,0	45,5	45,5	2,27	34,60
5	2	c	85,0	8,5	47,3	47,3	2,36	36,00
5	3	a	85,0	8,0	46,0	46,0	2,30	35,00
5	3	b	85,0	8,5	49,0	49,0	2,45	37,25
5	3	c	85,2	9,0	48,0	48,0	2,40	36,50

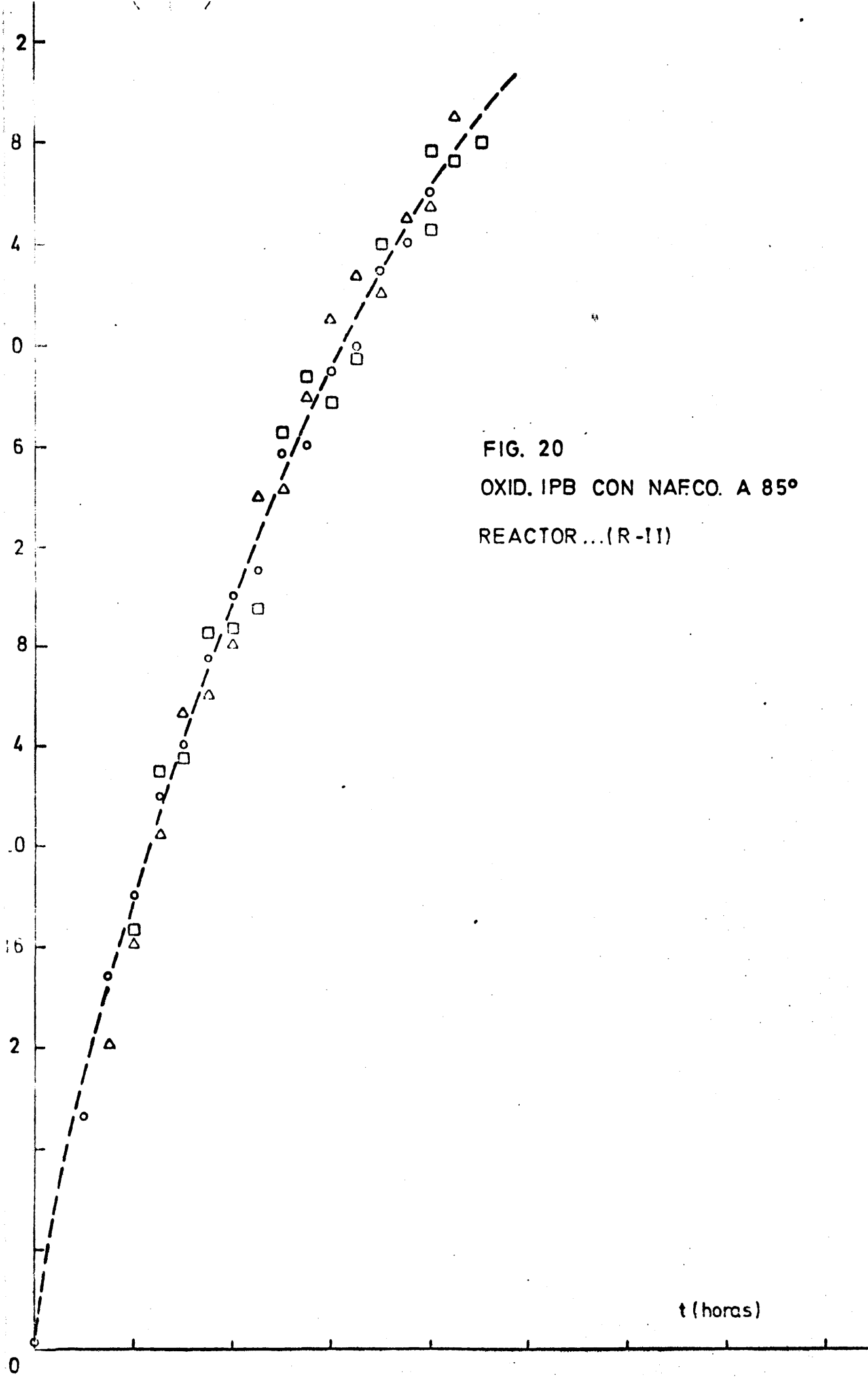


TABLA 19

Oxidación de IPB a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
1	1	a	99,1	1,0	6,6	6,6	0,33	5,02
1	1	b	100,5	1,5	10,9	10,9	0,54	8,29
1	1	c	99,9	2,0	15,3	15,3	0,76	11,63
1	2	a	100,5	1,5	11,5	11,5	0,59	8,63
1	2	b	99,9	2,0	14,4	14,4	0,72	10,98
1	2	c	100,1	2,5	19,7	19,7	0,98	14,99
1	3	a	99,9	2,0	15,9	15,9	0,79	12,10
1	3	b	100,1	2,5	20,0	20,0	1,00	15,20
1	3	c	100,3	3,0	21,3	21,3	1,06	16,20

TABLA 19 (Continuación)

Oxidación de IPB a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPBB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPBB)10 Equiv/l	(HPIPBB) mol/l	(HPIPBB) %
2	1	a	100,1	2,5	18,0	18,0	0,90	13,70
2	1	b	100,3	3,0	22,1	22,1	1,10	16,80
2	1	c	100,0	3,5	26,9	26,9	1,34	20,50
2	2	a	100,3	3,0	23,0	23,0	1,15	17,50
2	2	b	100,0	3,5	24,7	24,7	1,23	18,80
2	2	c	100,0	4,0	29,3	29,3	1,46	22,30
2	3	a	100,0	3,5	26,5	26,5	1,32	20,15
2	3	b	100,0	4,0	28,0	28,0	1,40	21,30
2	3	c	100,0	4,5	30,7	30,7	1,53	23,30

Tabla 19 (Continuación)

Oxidación de IPB a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIP) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIP)10 Equiv/l	(HPIP) mol/l	(HPIP) %
3	1	a	100,0	4,0	29,0	29,0	1,45	22,05
3	1	b	100,0	4,5	32,0	32,0	1,60	24,30
3	1	c	100,0	5,0	32,0	32,0	1,60	24,30
3	2	a	100,0	4,5	30,5	30,5	1,52	23,20
3	2	b	100,0	5,0	34,0	34,0	1,70	25,85
3	2	c	100,0	5,5	36,0	36,0	1,80	27,40
3	3	a	100,0	5,0	32,5	32,5	1,62	24,70
3	3	b	100,0	5,5	37,7	37,7	1,88	28,65
3	3	c	100,0	6,0	36,5	36,5	1,82	27,75

TABLA 18 (Continuación)

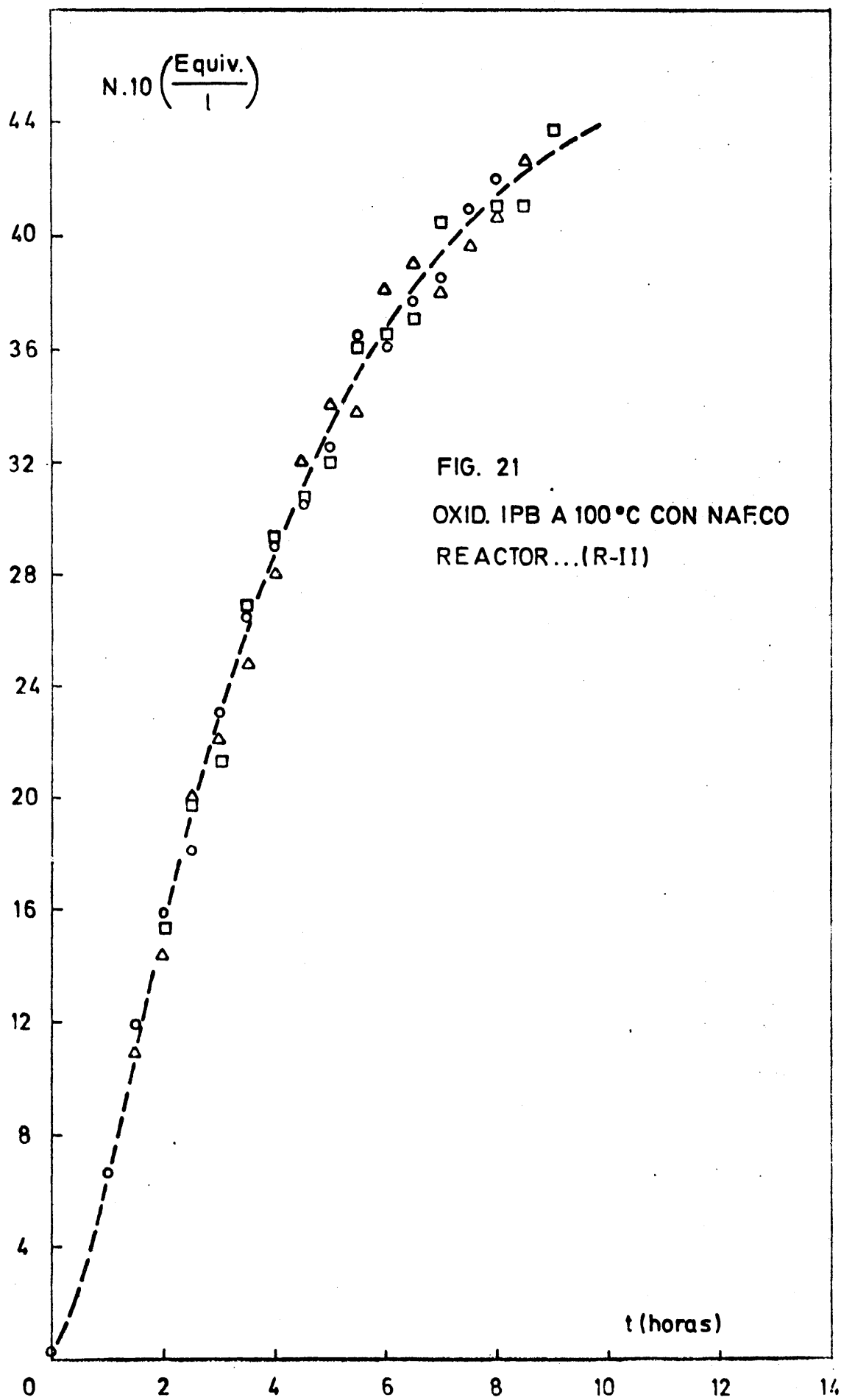
Oxidación de IPB a 100°C con NaI. Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPI) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
4	1	a	100,0	5,5	36,5	36,5	1,82	27,85
4	1	b	100,0	6,0	38,0	38,0	1,90	28,90
4	1	c	100,0	6,5	37,0	37,0	1,85	28,10
4	2	a	100,0	6,0	36,0	36,0	1,80	27,40
4	2	b	100,0	6,5	39,0	39,0	1,95	29,65
4	2	c	100,0	7,0	40,5	40,5	2,02	30,80
4	3	a	100,0	6,5	37,7	37,7	1,88	28,65
4	3	b	100,0	7,0	38,0	38,0	1,90	28,90
4	3	c	100,2	7,5	41,4	41,4	2,07	31,50

TABLA 19 (Continuación)

Oxidación de IPB a 100°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
5	1	a	100,0	7,0	38,5	38,5	1,92	29,30
5	1	b	100,2	7,5	39,6	39,6	1,98	30,10
5	1	c	100,2	8,0	41,0	41,0	2,05	31,20
5	2	a	100,2	7,5	41,0	41,0	2,05	31,20
5	2	b	100,2	8,0	40,7	40,7	2,03	30,90
5	2	c	100,1	8,5	41,0	41,0	2,05	31,20
5	3	a	100,2	8,0	42,0	42,0	2,10	31,95
5	3	b	100,1	8,5	42,7	42,7	2,13	32,45
5	3	c	100,1	9,0	43,7	43,7	2,18	33,20



iii) Oxidación del isopropil-benceno a 115°C.

El sistema se mantuvo en reacción durante 9 horas, operándose de forma análoga a casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 20 y se representan en la Figura 22.

5.4 OXIDACION DEL ETIL-BENCENO A 100°, VARIANDO LA RELACION:
ml CATALIZADOR/1 HIDROCARBURO.

5.4.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Reactor utilizado (R-I).
Volumen de reacción 1000 ml.
Temperatura de reacción 100°C.
Caudal de oxígeno utilizado ... 10 l/hr.
Volumen de muestra extraído ... 4 ml.
Etil-benceno utilizado purum $\geq 99\%$; $T_b = 134-136^\circ\text{C}$.

5.4.2 Experimentos realizados

*i) Oxidación del etil-benceno con 0,1 ml. de Na₂S₂O₈ /
l.EB.*

Se mantuvo el sistema en reacción durante 8 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 21 y se representan en la Figura 23.

*ii) Oxidación del etil-benceno con 1 ml de naftenato
de cobalto/l.EB.*

Este caso ha sido descrito en el apartado 5.2.1.3.

ii).

TABLA 20

Oxidación de IPB a 115°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIP B) mlS ₂ O ₃ = /ml	(HPIP B)10 Equiv/l	(HPIP B) mol/l	(HPIP B) %
1	1	a	114,5	1,0	7,5	7,5	0,375	5,70
1	1	b	114,6	1,5	13,0	13,0	0,650	9,89
1	1	c	115,0	2,0	16,5	16,5	0,825	12,54
1	2	a	114,6	1,5	12,0	12,6	0,600	9,12
1	2	b	115,0	2,0	16,8	16,8	0,840	12,78
1	2	c	115,5	2,5	20,5	20,5	1,025	15,60
1	3	a	115,0	2,0	17,7	17,7	0,885	13,45
1	3	b	115,5	2,5	21,0	21,0	1,050	15,97
1	3	c	114,5	3,0	24,9	24,9	1,245	18,95

TABLA 20 (Continuación)

Oxidación de IPB a 115°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
2	1	a	115,5	2,5	21,5	21,5	1,075	16,35
2	1	b	114,5	3,0	23,6	23,6	1,180	17,95
2	1	c	114,0	3,5	27,7	27,7	1,385	21,11
2	2	a	114,5	3,0	24,1	24,1	1,205	18,34
2	2	b	114,5	3,5	26,8	26,8	1,340	20,35
2	2	c	115,0	4,0	29,7	29,7	1,485	22,60
2	3	a	114,5	3,5	27,5	27,5	1,375	20,90
2	3	b	115,0	4,0	29,0	29,0	1,450	22,05
2	3	c	115,5	4,5	31,0	31,0	1,550	23,55

TABLA 20 (Continuación)

Oxidación de IPB a 115°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
3	1	a	115,0	4,0	28,5	28,5	1,425	21,650
3	1	b	115,5	4,5	30,0	30,0	1,500	22,800
3	1	c	115,4	5,0	32,7	32,7	1,635	24,850
3	2	a	115,5	4,5	30,7	30,7	1,535	23,350
3	2	b	115,4	5,0	32,0	32,0	1,600	24,350
3	2	c	115,4	5,5	33,7	33,7	1,685	25,650
3	3	a	115,4	5,0	31,3	31,3	1,065	23,800
3	3	b	115,0	5,5	32,3	32,3	1,615	24,600
3	3	c	115,0	6,0	33,0	33,0	1,650	25,100

TABLE 20 (Continuación)

Oxidación de IPB a 115°C con NaF.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPe)10 Equv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
4	1	a	115,0	5,5	32,8	32,8	1,640	24,950
4	1	b	115,0	6,0	33,8	33,8	1,690	25,700
4	1	c	114,6	6,5	34,9	34,9	1,745	26,500
4	2	a	115,0	6,0	33,3	33,3	1,665	25,300
4	2	b	114,6	6,5	34,0	34,0	1,700	25,850
4	2	c	114,8	7,0	34,0	34,0	1,700	25,850
4	3	a	114,8	6,5	34,5	34,5	1,725	26,250
4	3	b	114,8	7,0	35,7	35,7	1,785	27,150
4	3	c	114,8	7,5	35,9	35,9	1,795	27,300

TABLA 20 (Continuación)

Oxidación de IPB a 115°C con Naf.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
5	1	a	114,8	7,0	34,5	34,5	1,725	26,25
5	1	b	114,8	7,5	35,4	35,4	1,770	26,90
5	1	c	115,5	8,0	35,3	35,3	1,765	26,85
5	2	a	114,8	7,5	35,1	35,1	1,755	26,70
5	2	b	115,5	8,0	36,7	36,7	1,835	27,90
5	2	c	115,2	8,5	36,4	36,4	1,820	27,70
5	3	a	115,5	8,0	35,9	35,9	1,795	26,50
5	3	b	115,2	8,5	35,6	35,6	1,780	27,05
5	3	c	115,0	9,0	35,7	35,7	1,785	- 27,15

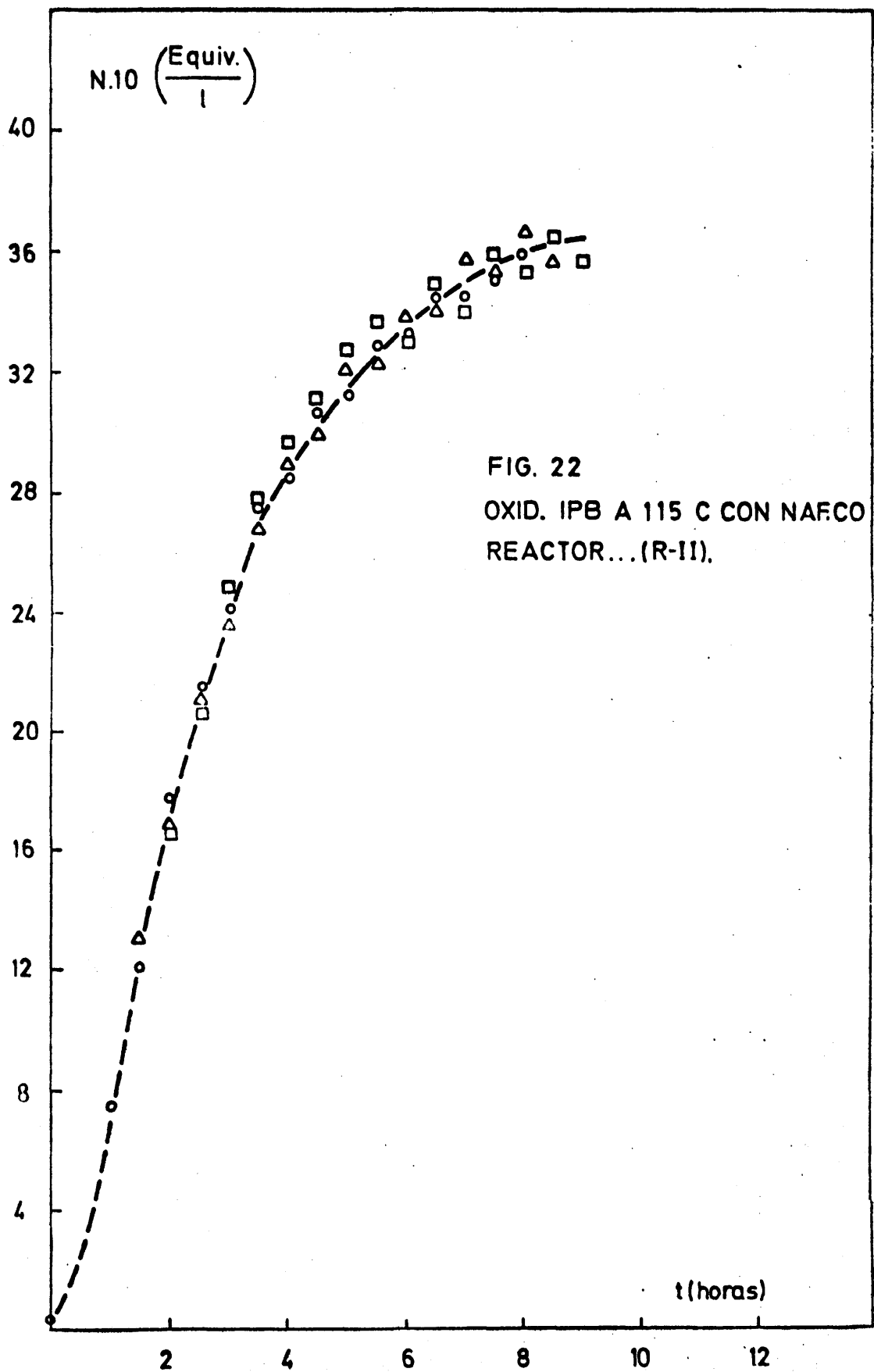


FIG. 22
OXID. IPB A 115 C CON NAFeCO
REACTOR...(R-II).

TABLA 21

Oxidación de EB. a 100°C con 0,1 Naf.Co (Reactor 1)

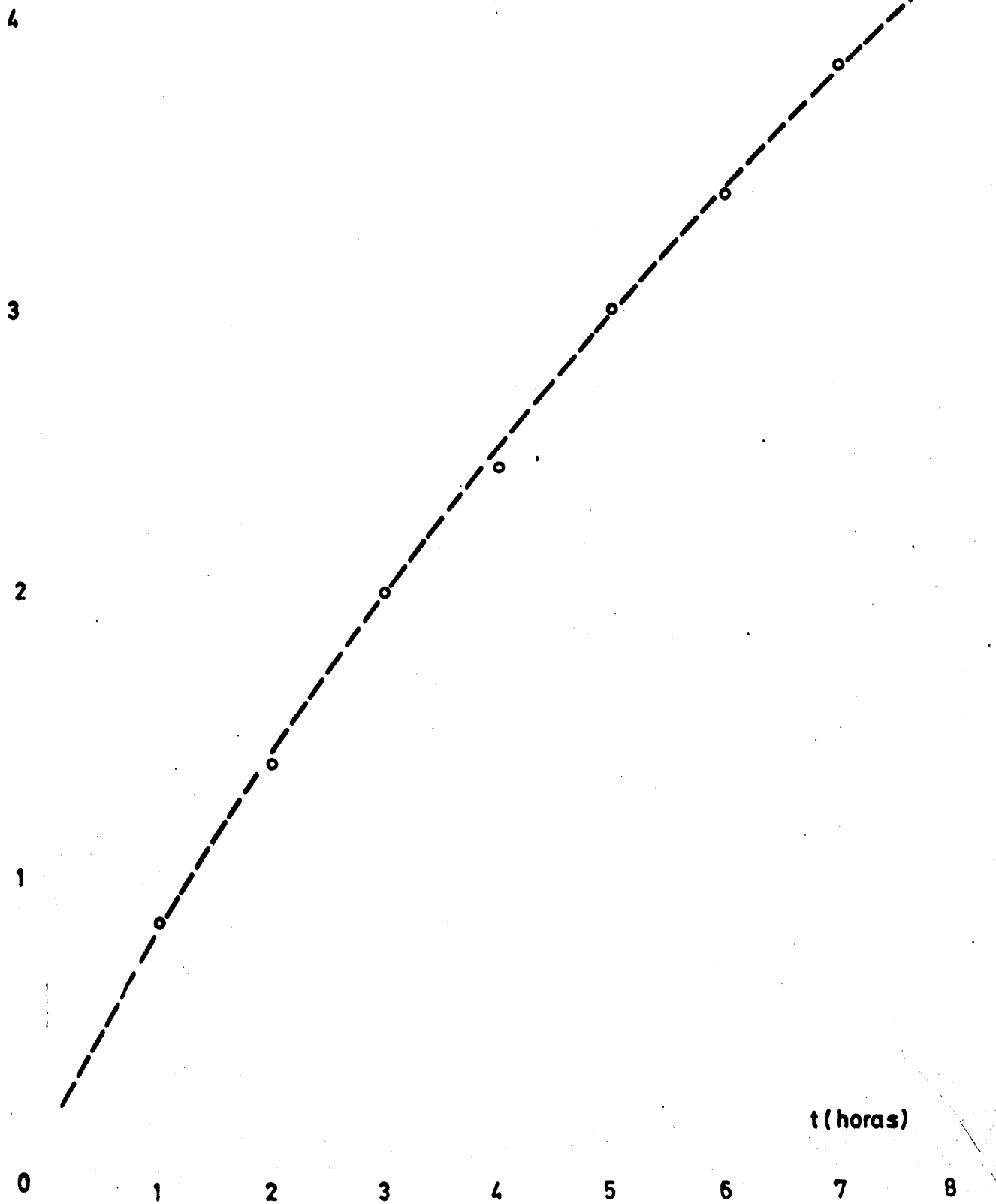
nº muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\text{mlS}_2\text{O}_3 =$ <u>ml</u>	(HPEB)10 <u>Equiv</u> <u>1</u>	(HPEB)10 <u>mol</u> <u>1</u>	(HPEB) %
1	100	0,5	0,50	0,50	0,250	0,347
2	100	1,0	0,85	0,85	0,425	0,590
3	100	1,5	1,10	1,10	0,550	0,76
4	100	2,0	1,40	1,40	0,700	0,973
5	100	2,5	1,70	1,70	0,850	1,182
6	100	3,0	2,00	2,00	1,000	1,390
7	100	3,5	2,20	2,20	1,100	1,530
8	100	4,0	2,45	2,45	1,225	1,700
9	100	5,0	3,00	3,00	1,500	2,085
10	100	6,0	3,40	3,40	1,700	2,465
11	100	7,0	3,85	3,85	1,925	2,680
12	100	8,0	4,20	4,20	2,100	2,920

$N_{10} \left(\frac{\text{Equiv.}}{l} \right)$

FIG. 23

OXID. EB A 100° C CON 0,1 NAF.CO

REACTOR...(R-1)



iii) Oxidación del etil-benceno con 2 ml. de naftena
to de cobalto/l.EB.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 8 horas, operándose de forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 22 y se representan en la Figura 24.

5.5 OXIDACION REALIZADA CON OTROS CATALIZADORES

Este grupo de reacciones comprende las oxidaciones llevadas a cabo con etil-benceno e isopropil-benceno, en presencia de estearatos de cobalto y manganeso, sintetizados en nuestro laboratorio.

5.5.1 Oxidación del etil-benceno a 100°C.

5.5.1.1 Características comunes a este grupo de experimen
tos

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-II).
Volumen de reacción 50 ml.
Temperatura de reacción 100°C.
Caudal de oxígeno utilizado ... 10 l/hr.
Volumen de muestra extraído .. 15 ml.
Etil-benceno utilizado purum > 99%. $T_b = 134-136^\circ\text{C}.$

TABLA 22

Oxidación de EB. a 100°C con 2 Naf.Co (Reactor I)

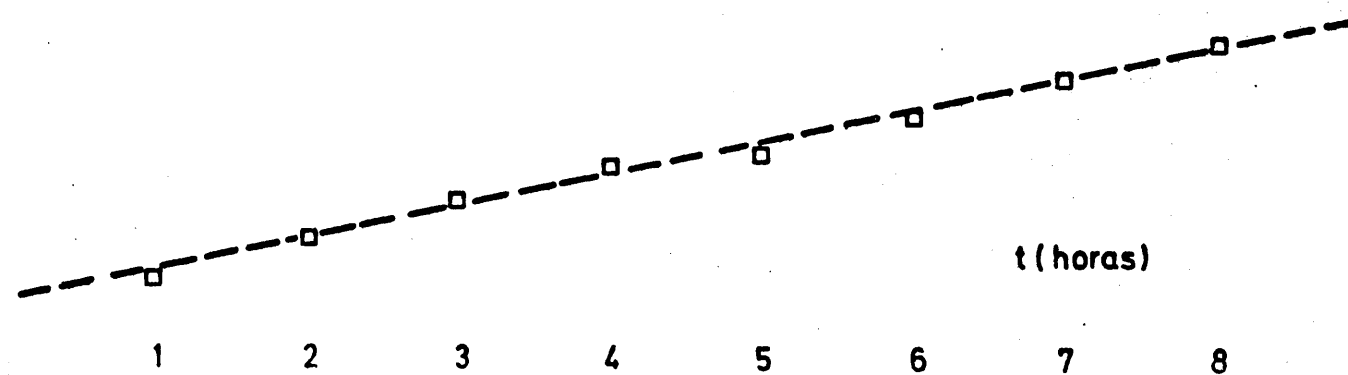
n° muestra	T, °C	t reac. (hr)	(HPEB) $\frac{\text{mlS}_2\text{O}_3}{\text{ml}}$	(HPEB)10 $\frac{\text{Equiv.}}{1}$	(HPEB)10 $\frac{\text{mol}}{1}$	(HPEB) %
1	100,0	0,50	0,05	0,05	0,025	0,0348
2	100,0	1,00	0,10	0,10	0,050	0,0500
3	100,2	1,50	0,15	0,15	0,075	0,1043
4	100,0	2,00	0,20	0,20	0,100	0,1390
5	99,8	2,50	0,25	0,25	0,125	0,1737
6	100,0	3,00	0,30	0,30	0,150	0,2085
7	100,0	3,50	0,30	0,30	0,150	0,2085
8	100,0	4,00	0,35	0,35	0,175	0,2430
9	100,0	5,00	0,45	0,45	0,225	0,3130
10	100,0	6,00	0,50	0,50	0,250	0,3470
11	100,0	7,00	0,60	0,60	0,300	0,4170
12	100,0	8,00	0,70	0,70	0,350	0,4870

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{1}\right)$

FIG. 24

OXID. EB A 100°C CON 2 NAF.CO.

REACTOR...(R-I)



5.5.1.2 Experimentos realizados

i) Oxidación del etil-benceno con estearato de cobalto

El sistema se mantuvo en reacción durante 8 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 23 y se representan en la Figura 25.

ii) Oxidación del etil-benceno con estearato de Mn.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 8 horas, operándose en forma análoga a los casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 24 y se representan en la Figura 26.

5.5.2 Oxidación del isopropil-benceno a 100°C

5.5.2.1 Características comunes a este grupo de experimentos

Son las siguientes:

Reactor utilizado (R-II).

Volumen de reacción 50 ml.

Temperatura de reacción 100°C.

Caudal de oxígeno utilizado ... 10 l/hr.

Volumen de muestra extraído ... 15 ml.

Isopropil-benceno utilizado ... purum > 99%; $d^{20} = 0,851$
 $n^{20} = 1,491$.

Oxidación de EB. a 100°C con Est.Co. (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv/l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
1	1	a	100,0	0,5	0,65	0,65	0,325	0,452
1	1	b	99,7	1,0	0,95	0,95	0,475	0,660
1	2	a	99,7	1,0	0,95	0,95	0,475	0,660
1	2	b	100,0	1,5	1,20	1,20	0,600	0,835
1	3	a	100,0	1,5	1,15	1,15	0,575	0,800
1	3	b	100,0	2,0	1,30	1,30	0,650	0,905
2	1	a	100,0	2,0	1,30	1,30	0,650	0,905
2	1	b	100,0	2,5	1,45	1,45	0,725	1,008
2	2	a	100,0	2,5	1,55	1,55	0,775	1,075
2	2	b	100,0	3,0	1,75	1,75	0,875	1,217
2	3	a	100,0	3,0	1,65	1,65	0,825	1,146
2	3	b	99,8	3,5	1,80	1,80	0,900	1,250

TAFLA 23 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Est.Co (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
3	1	a	99,8	3,5	1,90	1,90	0,950	1,300
3	1	b	99,6	4,0	1,95	1,95	0,975	1,355
3	2	a	99,6	4,0	2,00	2,00	1,000	1,390
3	2	b	100,0	4,5	2,15	2,15	1,075	1,495
3	3	a	100,0	4,5	2,05	2,05	1,025	1,425
3	3	b	100,2	5,0	2,20	2,20	1,100	1,530
4	1	a	100,2	5,0	2,25	2,25	1,125	1,563
4	1	b	100,3	5,5	2,45	2,45	1,225	1,700
4	2	a	100,3	5,5	2,35	2,35	1,175	1,635
4	2	b	100,5	6,0	2,55	2,55	1,275	1,775
4	3	a	100,5	6,0	2,50	2,50	1,250	1,735
4	3	b	100,0	6,5	2,60	2,60	1,300	1,810

TABLE 23 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Est. Co (Reactor II)

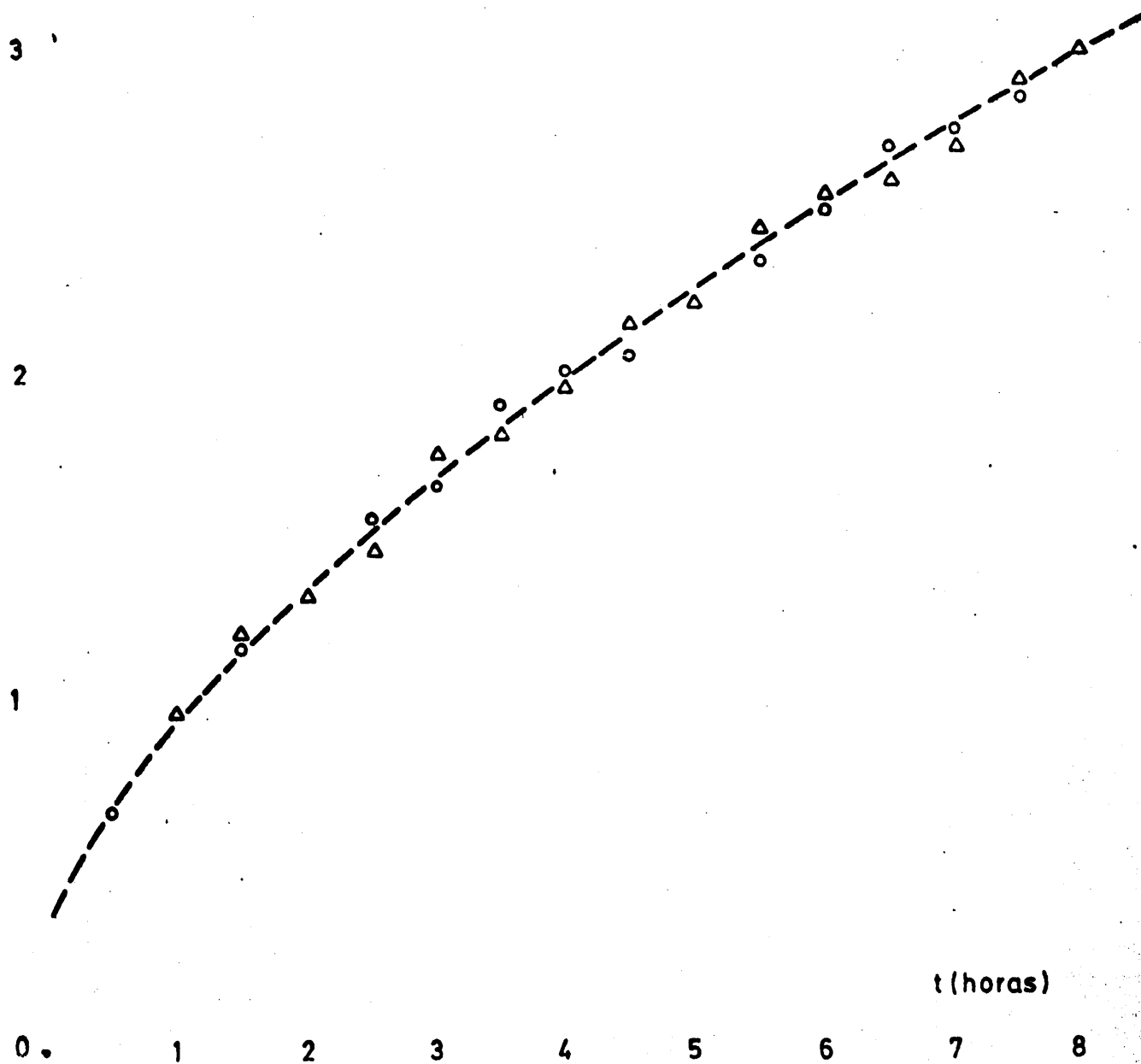
Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
5	1	a	100,0	6,5	2,70	2,70	1,350	1,875
5	1	b	99,8	7,0	2,70	2,70	1,350	1,875
5	2	a	99,8	7,0	2,75	2,75	1,375	1,912
5	2	b	100,3	7,5	2,90	2,90	1,450	2,050
5	3	a	100,3	7,5	2,85	2,85	1,425	1,985
5	3	b	100,4	8,0	3,00	3,00	1,500	2,085

$N 10 \left(\frac{\text{Equiv}}{l} \right)$

FIG. 25

OXID. EB A 100°C CON EST.CO.

REACTOR...(R-II)



Oxidación de EB. a 100°C con Est. Mn. (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
1	1	a	99,0	0,5	1,05	1,05	0,525	0,730
1	1	b	99,8	1,0	1,20	1,20	0,600	0,834
1	2	a	99,8	1,0	1,25	1,25	0,625	0,870
1	2	b	100,0	1,5	1,40	1,40	0,700	0,974
1	3	a	100,0	1,5	1,40	1,40	0,700	0,974
1	3	b	100,3	2,0	1,50	1,50	0,750	1,043
2	1	a	100,3	2,0	1,55	1,55	0,775	1,073
2	1	b	100,0	2,5	1,75	1,75	0,875	1,217
2	2	a	100,0	2,5	1,65	1,65	0,825	1,147
2	2	b	100,0	3,0	1,90	1,90	0,950	1,320
2	3	a	100,0	3,0	1,80	1,80	0,900	1,250
2	3	b	100,2	3,5	1,90	1,90	0,950	1,320

TABLA 24 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Est.Mn. (Reactor II)

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ = /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HEPEB) %
3	1	a	100,2	3,5	2,00	2,00	1,000	1,390
3	1	b	100,3	4,0	2,20	2,20	1,100	1,530
3	2	a	100,3	4,0	2,07	2,07	1,037	1,440
3	2	b	100,3	4,5	2,30	2,30	1,150	1,600
3	3	a	100,3	4,5	2,20	2,20	1,100	1,530
3	3	b	100,0	5,0	2,30	2,30	1,150	1,600
4	1	a	100,0	5,0	2,35	2,35	1,175	1,635
4	1	b	99,8	5,5	2,60	2,60	1,300	1,810
4	2	a	99,8	5,5	2,40	2,40	1,200	1,670
4	2	b	100,2	6,0	2,70	2,70	1,350	1,880
4	3	a	100,2	6,0	2,60	2,60	1,300	1,810
4	3	b	100,3	6,5	2,70	2,70	1,350	1,880

TABLA 24 (Continuación)

Oxidación de EB. a 100°C con Est. Mn. (Reactor II)

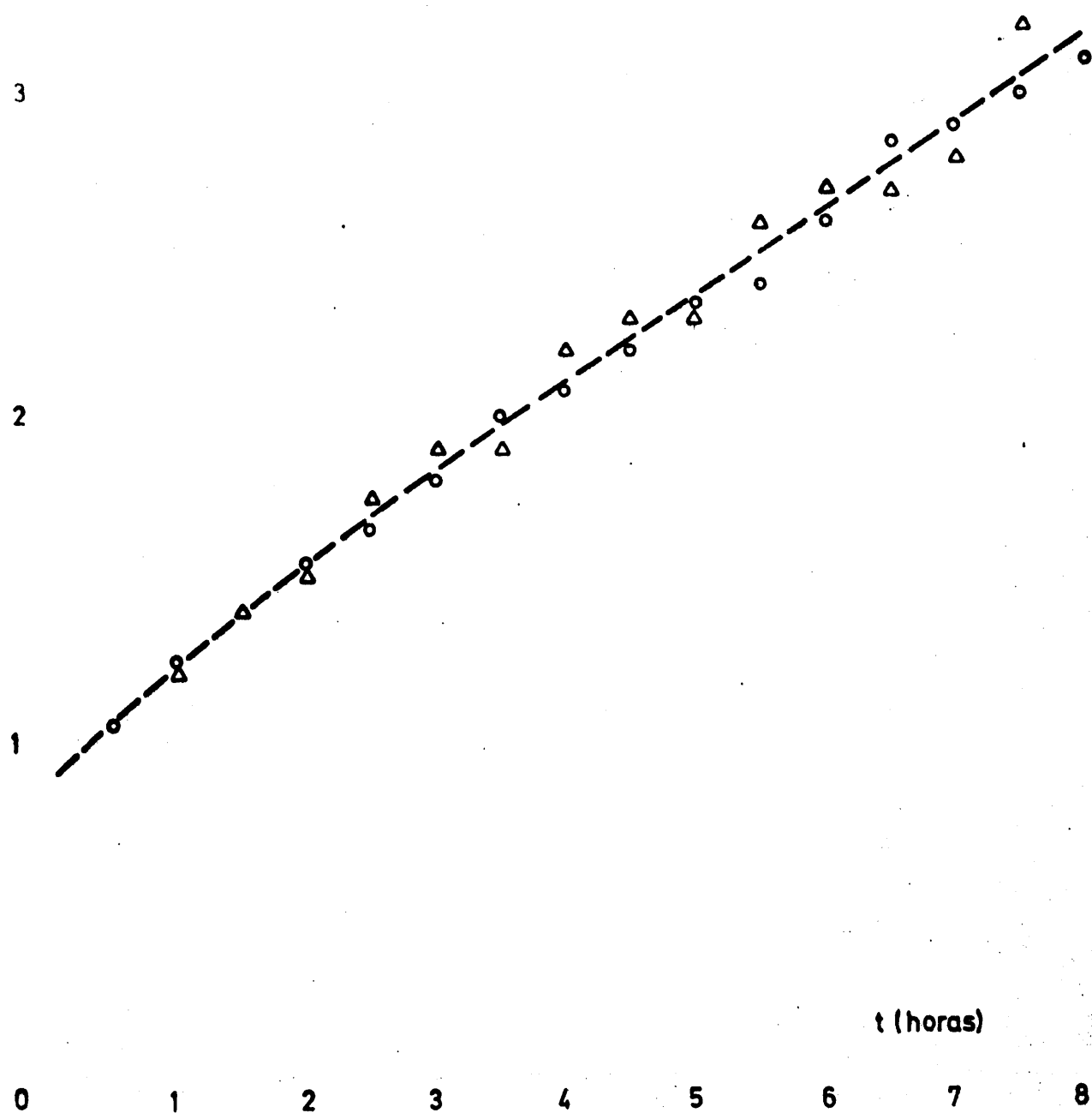
Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPEB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPEB)10 Equiv./l	(HPEB)10 mol/l	(HPEB) %
5	1	a	100,2	6,5	2,85	2,85	1,425	1,980
5	1	b	100,0	7,0	2,80	2,80	1,400	1,945
5	2	a	100,0	7,0	2,90	2,90	1,450	2,015
5	2	b	100,3	7,5	3,20	3,20	1,600	2,225
5	3	a	100,3	7,5	3,00	3,00	1,500	2,085
5	3	b	100,0	8,0	3,10	3,10	1,550	2,155

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{1}\right)$

FIG. 26

OXID. EB A 100°C CON EST. Mn.

REACTOR... (R-II)



5.5.2.2 Experimentos realizados.

i) Oxidación del isopropil-benceno con estearato de cobalto.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 9 horas, operándose análogamente que en casos anteriores. Los resultados se resumen en la Tabla 25 y se representan en la Figura 27.

ii) Oxidación del isopropil-benceno con estearato de manganeso.

Se mantuvo el sistema en reacción durante 9 horas, operándose análogamente a casos anteriores. Los resultados fueron negativos ya que la concentración máxima alcanzada por el hidroperóxido de isopropil-benceno fue menor de 0,1N, durante el tiempo de reacción:

5.6 AISLAMIENTO DE LOS HIDROPEROXIDOS

Se ha conseguido la separación de la sal sódica de los hidroperóxidos de etil-benceno e isopropil-benceno, así como el posterior aislamiento de los mismos, basándonos en el carácter ligeramente ácido de estos productos. Para ello se han seguido los siguientes pasos:

a) Separación de los productos ácidos del residuo oxidado por tratamiento de la mezcla de reacción con disolución de carbonato potásico al 5%.

b) Precipitación de la sal sódica del hidroperóxido. La mezcla de reacción previamente tratada según el apartado a) se añade gota a gota a doble de su volumen de una disolución al 25% en peso de hidróxido sódico, enfriando al mismo

TABLA 25

Oxidación del isopropil-benceno a 100°C con Est.Co

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIP) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIP)10 Equiv/l	(HPIP) mol/l	(HPIP) %
1	1	a	100,0	1,0	6,3	6,3	0,375	4,79
1	1	b	100,0	1,5	9,7	9,7	0,485	7,37
1	1	c	100,3	2,0	13,5	13,5	0,675	10,25
1	2	a	100,3	1,5	10,5	10,5	0,525	7,98
1	2	b	100,5	2,0	14,6	14,6	0,730	11,10
1	2	c	100,2	2,5	17,1	17,1	0,855	13,00
1	3	a	100,5	2,0	14,0	14,0	0,700	10,64
1	3	b	100,2	2,5	19,0	19,0	0,950	14,45
1	3	c	100,0	3,0	21,7	21,7	1,085	16,50

TABLA 25 (Continuación)

Oxidación del Isopropil-benceno a 100°C con Est.Co

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
2	1	a	100,0	2,5	18,0	18,0	0,900	13,70
2	1	b	100,0	3,0	24,0	24,0	1,200	18,25
2	1	c	100,3	3,5	28,3	28,3	1,415	21,50
2	2	a	100,4	3,0	22,5	22,5	1,125	17,10
2	2	b	100,2	3,5	27,0	27,0	1,350	20,50
2	2	c	100,3	4,0	33,0	33,0	1,650	25,10
2	3	a	100,4	3,5	28,0	28,0	1,400	21,30
2	3	b	100,4	4,0	32,5	32,5	1,625	24,70
2	3	c	100,0	4,5	32,3	32,3	1,615	24,55

TABLA 25 (Continuación)

Oxidación del Isopropil-benceno a 100°C con Est.Co

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPb) mol/l	(HPIPb) %
3	1	a	100,4	4,0	30,3	30,3	1,515	23,2
3	1	b	100,2	4,5	34,3	34,3	1,715	26,1
3	1	c	100,3	5,0	37,8	37,8	1,390	28,7
3	2	a	100,3	4,5	35,0	35,0	1,750	26,6
3	2	b	100,1	5,0	38,0	38,0	1,900	28,9
3	2	c	100,2	5,5	39,7	39,7	1,985	30,2
3	3	a	100,2	5,0	36,3	36,3	1,815	27,6
3	3	b	100,0	5,5	41,0	41,0	2,050	31,2
3	3	c	100,0	6,0	44,0	44,0	2,200	33,45

TABLA 25 (Continuación)

Oxidación del Isopropil-benceno a 100°C con Est.Co

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPb) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPb)10 Equiv/l	(HPIPE) mol/l	(HPIPb) %
4	1	a	100,5	5,5	38,0	38,0	1,900	28,90
4	1	b	100,2	6,0	41,0	41,0	2,050	31,20
4	1	c	100,3	6,5	45,8	45,8	2,290	34,80
4	2	a	100,6	6,0	40,6	40,6	2,030	31,10
4	2	b	100,7	6,5	43,0	43,0	2,150	32,70
4	2	c	100,1	7,0	44,3	44,3	2,215	33,70
4	3	a	100,3	6,5	44,0	44,0	2,200	33,50
4	3	b	100,5	7,0	44,9	44,9	2,450	34,10
4	3	c	100,2	7,5	45,0	45,0	2,250	34,20

TABLA 25 (Continuación)

Oxidación del Isopropil-benceno a 100°C con Est.Co

Serie	Reactor	Muestra	T, °C	t reacción (hr)	(HPIPB) mlS ₂ O ₃ /ml	(HPIPB)10 Equiv/l	(HPIPB) mol/l	(HPIPB) %
5	1	a	100,5	7,0	47,0	47,0	2,35	35,70
5	1	b	100,7	7,5	49,0	49,0	2,45	37,25
5	1	c	100,3	8,0	50,5	50,5	2,52	38,40
5	2	a	100,0	7,5	47,5	47,5	2,37	36,10
5	2	b	100,1	8,0	47,1	47,1	2,35	36,10
5	2	c	100,0	8,5	49,0	49,0	2,45	37,25
5	3	a	100,0	8,0	49,0	49,0	2,45	37,25
5	3	b	100,0	8,5	52,0	52,0	2,60	39,50
5	3	c	100,0	9,0	53,0	53,0	2,65	40,30

N.10 ()

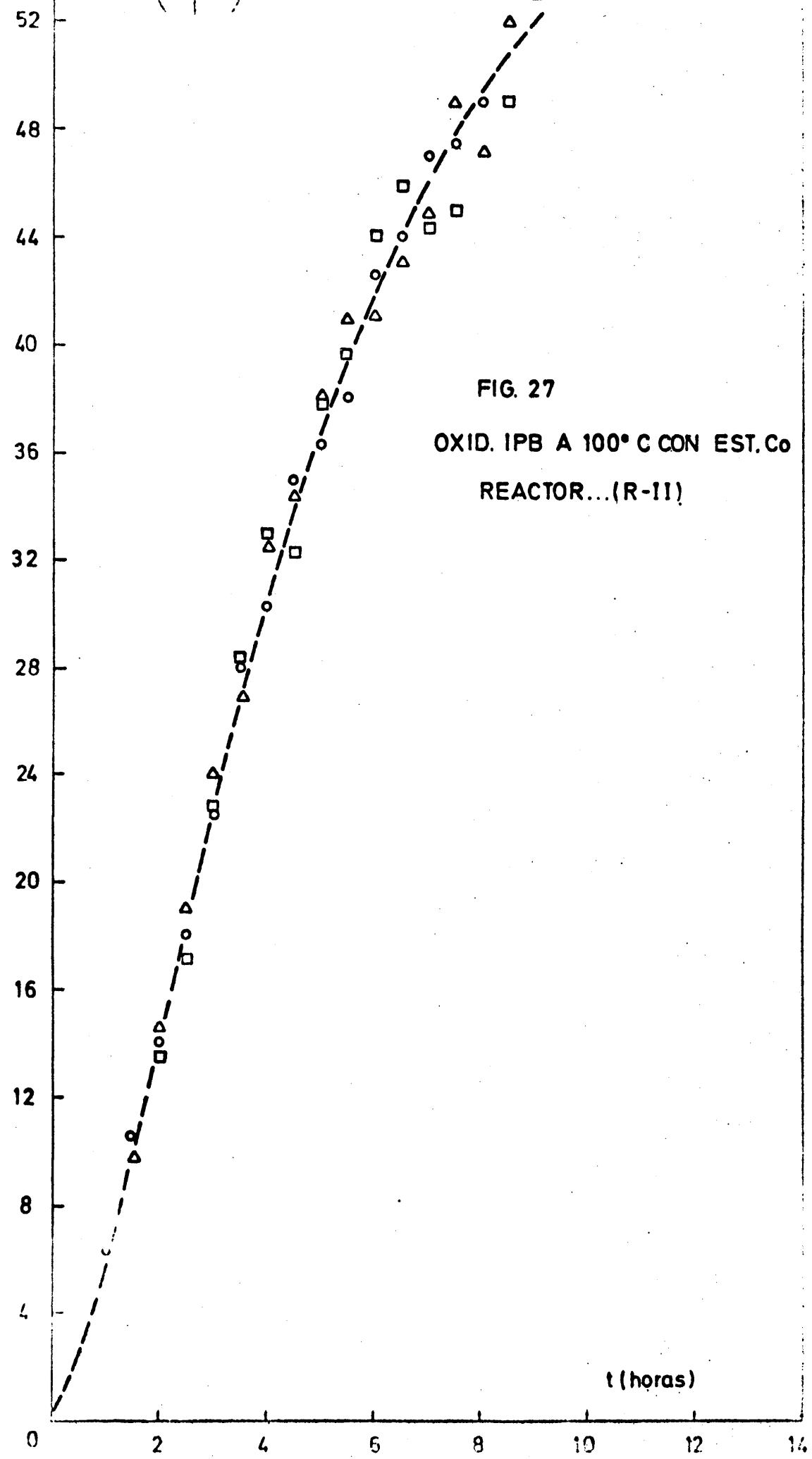


FIG. 27

OXID. IPB A 100° C CON EST. Co
REACTOR...(R-11)

tiempo con hielo.

La sal sódica se separa (aproximadamente en dos horas), se filtra y se lava con benceno y éter de petróleo. A continuación se seca a vacío.

c) Recuperación del hidroperóxido de la sal sódica.

La sal finamente molida es suspendida en agua y se libera el hidroperóxido haciendo burbujear anhídrido carbónico hasta pH 8 aproximadamente. El hidroperóxido se separa directamente en un embudo de decantación y se deseca con cloruro cálcico.

5.7 SINTESIS DE LOS CATALIZADORES

Se ha conseguido sintetizar los catalizadores siguientes: estearato de cobalto y estearato de manganeso.

Sobre un medio acuoso-alcohólico (5% en alcohol), en caliente se vierte gota a gota cantidades equimoleculares de estearato sódico (en forma de solución acuosa, concentrada y caliente) soluciones acuosas de cloruros de cobalto o manganeso. Se produce un precipitado rosa que corresponde al estearato de cobalto o bien un precipitado blanco que corresponde al estearato de manganeso. Estos precipitados se filtran y se lavan en caliente, secándose a continuación sobre cloruro cálcico a temperatura ambiente.

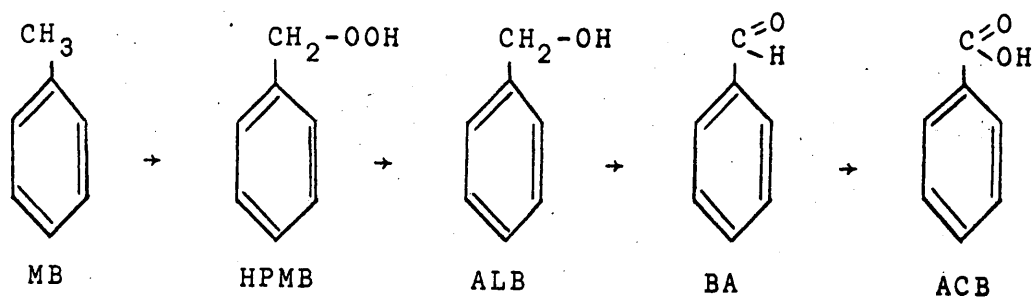
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

6.1.1 Productos posibles en la oxidación

6.1.1.1 Oxidación del metil-benceno

Los productos posibles en la oxidación del MB en fa
se líquida son los siguientes:



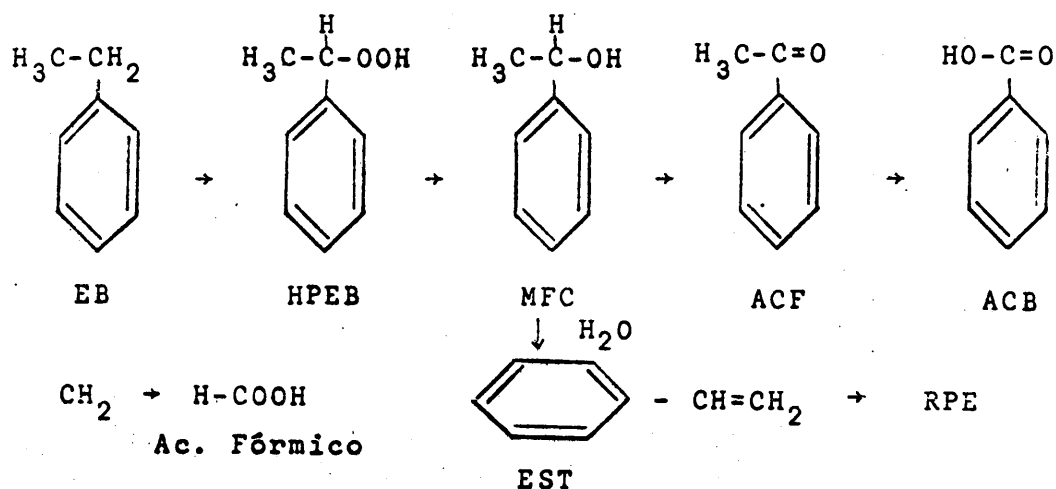
Las siglas representan:

MB	Metil-benceno o tolueno
HPMB	Hidroperóxido de metil-benceno
ALB	Alcohol bencílico

BA Benzaldehido o aldehido bencílico
ACB Acido benzoico

6.1.1.2 Oxidación del etil-benceno

Los productos posibles en la oxidación del EB en fase líquida son los siguientes:

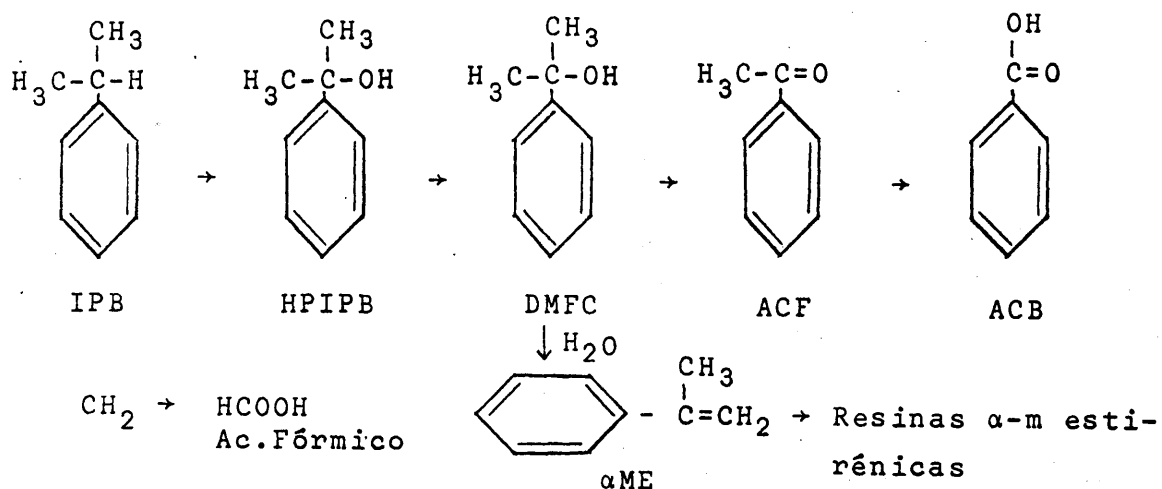


Las siglas representan:

EB Etil-benceno
HPEB Hidroperóxido de etil-benceno
MFC Metil-fenil carbinol
ACF Acetofenona
ACB Acido benzoico
EST Estireno
RPE Resinas poliestirénicas

6.1.1.3 Oxidación del isopropil-benceno

Los productos posibles en la oxidación del IPB en fase líquida son los siguientes:



Las siglas representan:

IPB Isopropil-benceno o cumeno
HPIPb Hidroperóxido de Isopropil-benceno
DMFC Dimetil-fenil carbinol
ACF Acetofenona
ACB Acido benzoico
α-ME α-Metil-estireno

6.1.2 Oxidación directa

6.1.2.1 Oxidación del Metil-benceno

Los resultados obtenidos en las oxidaciones a 85 y 00°C fueron negativos en cuanto a la producción del HPMB. Se abandonó el trabajo con MB.

6.1.2.2 Oxidación del etil-benceno

En la Figura 28 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos. Las concentraciones del HPEB aparecen en ordenadas frente a los tiempos en abscisas para las temperaturas de 85, 100, 115 y 120°C.

Las curvas de formación del HPEB son de forma, similar a todas las temperaturas, forma de "S" más o menos aplanada según la temperatura. Al aumentar la temperatura, el periodo de inducción se reduce apreciablemente, mientras que la concentración máxima de HPEB decrece ligeramente. Esta circunstancia demuestra el carácter autocatalítico de la reacción, que se confirma más adelante.

A 115°C la reacción se prolongó el tiempo suficiente para que el HPEB formado se descompusiera totalmente dando productos finales más estables: alcoholes, cetonas y ácidos, etc. La curva presenta forma de campana asimétrica, con un máximo a las 70 horas de reacción.

Este grupo de experimentos patentiza el efecto acusado que la temperatura ejerce sobre la formación y descompsición del HPEB.

6.1.2.3 Oxidación del isopropil-benceno

En la Figura 29 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a las temperaturas de 85, 100, 115 y 120°C. Todos los experimentos realizados se prolongaron lo suficiente para abarcar tanto la formación como la descomposición del HPIPB por lo que todas las curvas tienen forma de campana. La mitad iz-

N.10 $\left(\frac{\text{Equiv.}}{l}\right)$

OXID. EB VARIANDO LA TEMPERATURA

FIG.28

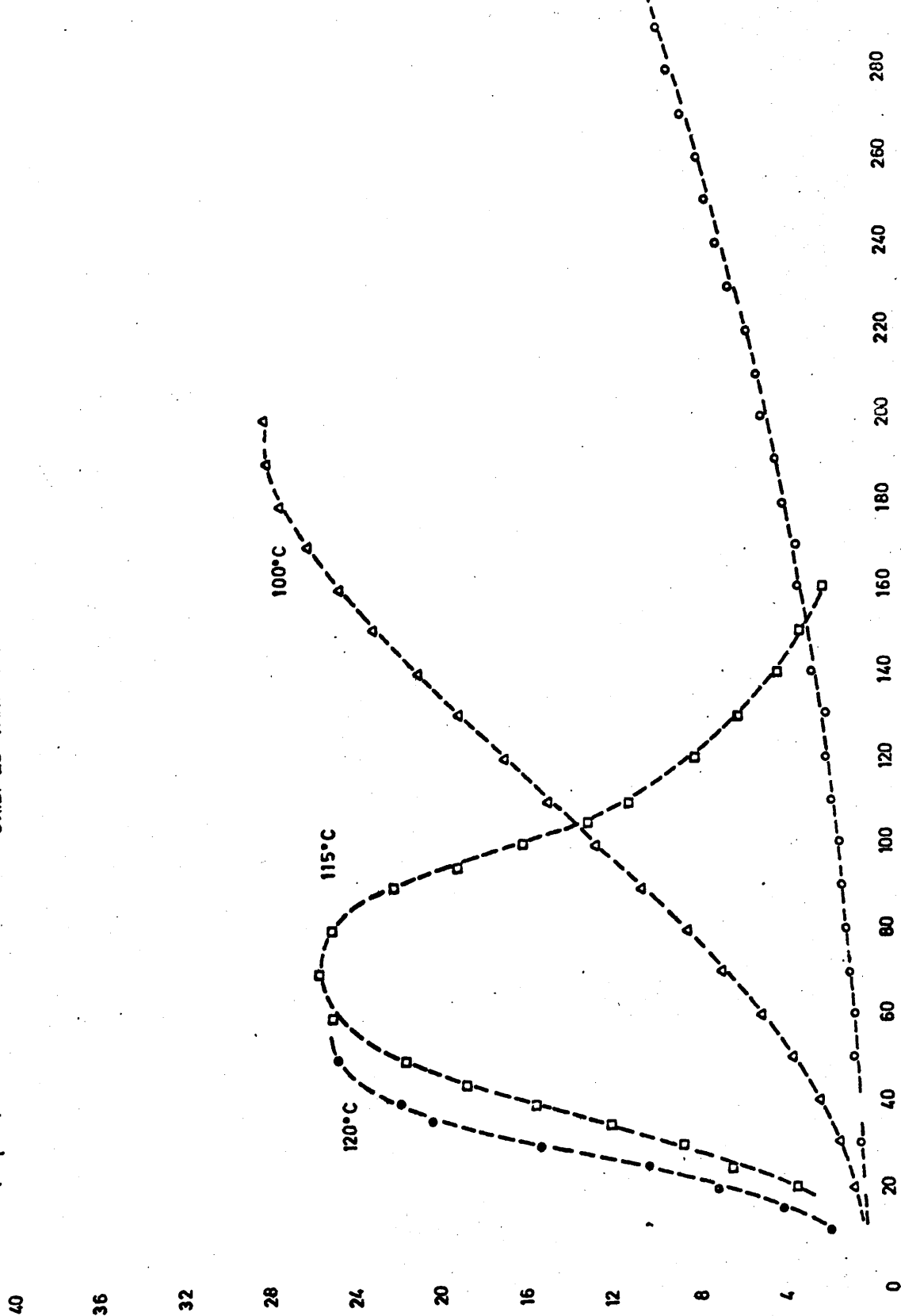
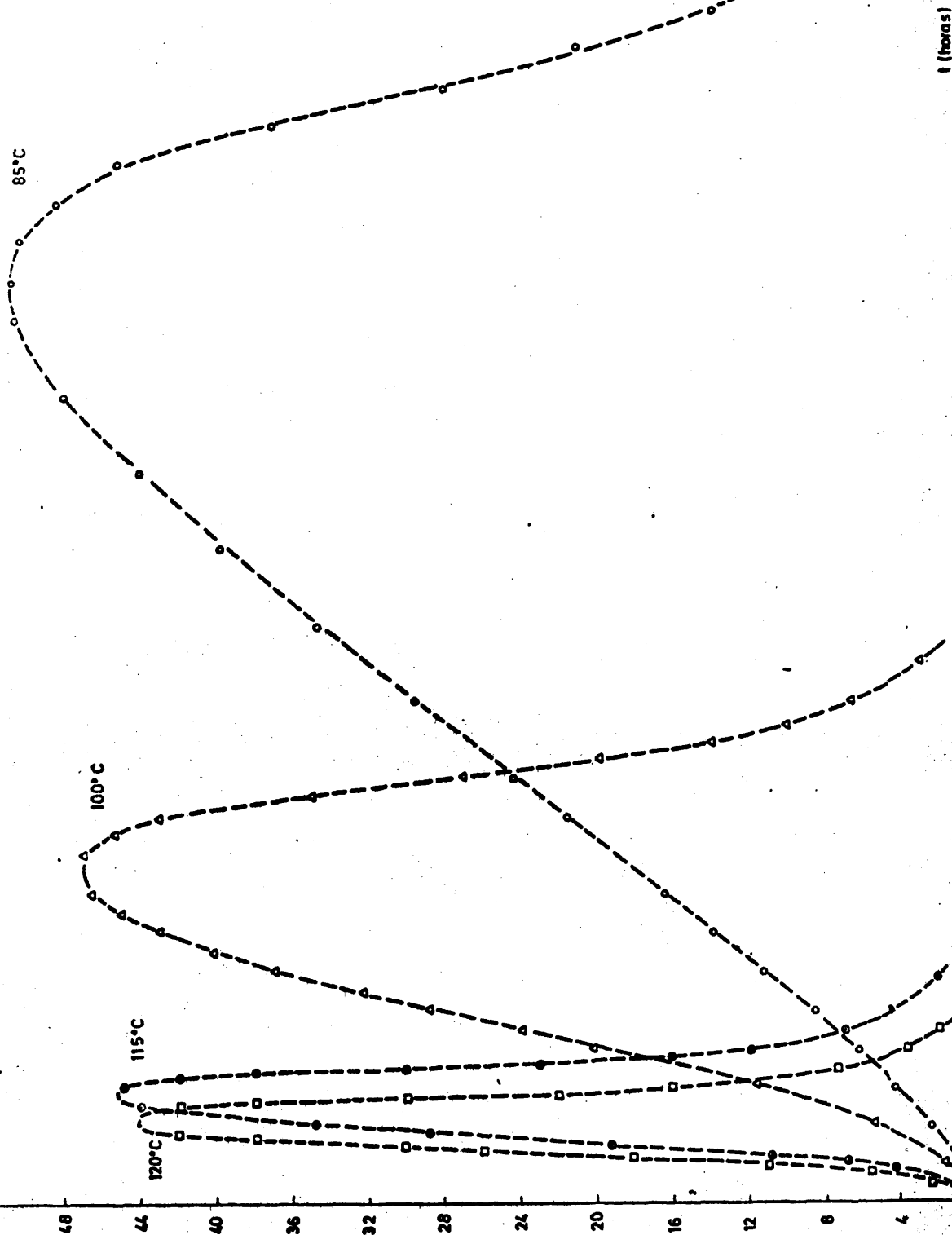


FIG. 29

OXID. IPB VARIANDO LA TEMPERATURA

N. 10 $\left[\frac{\text{Equiv.}}{1} \right]$



quiera de las curvas corresponde a la formación del hidropéroxido, mientras que la mitad derecha corresponde a la descomposición del mismo. Las curvas muestran un período de inducción en la formación del hidropéroxido y más tarde una concentración máxima del mismo. El período de inducción y la concentración máxima de HPIPb disminuyen al aumentar la temperatura.

6.1.3 Oxidación con naftenato de cobalto en el reactor (R-I)

6.1.3.1 Oxidación del metil-benceno

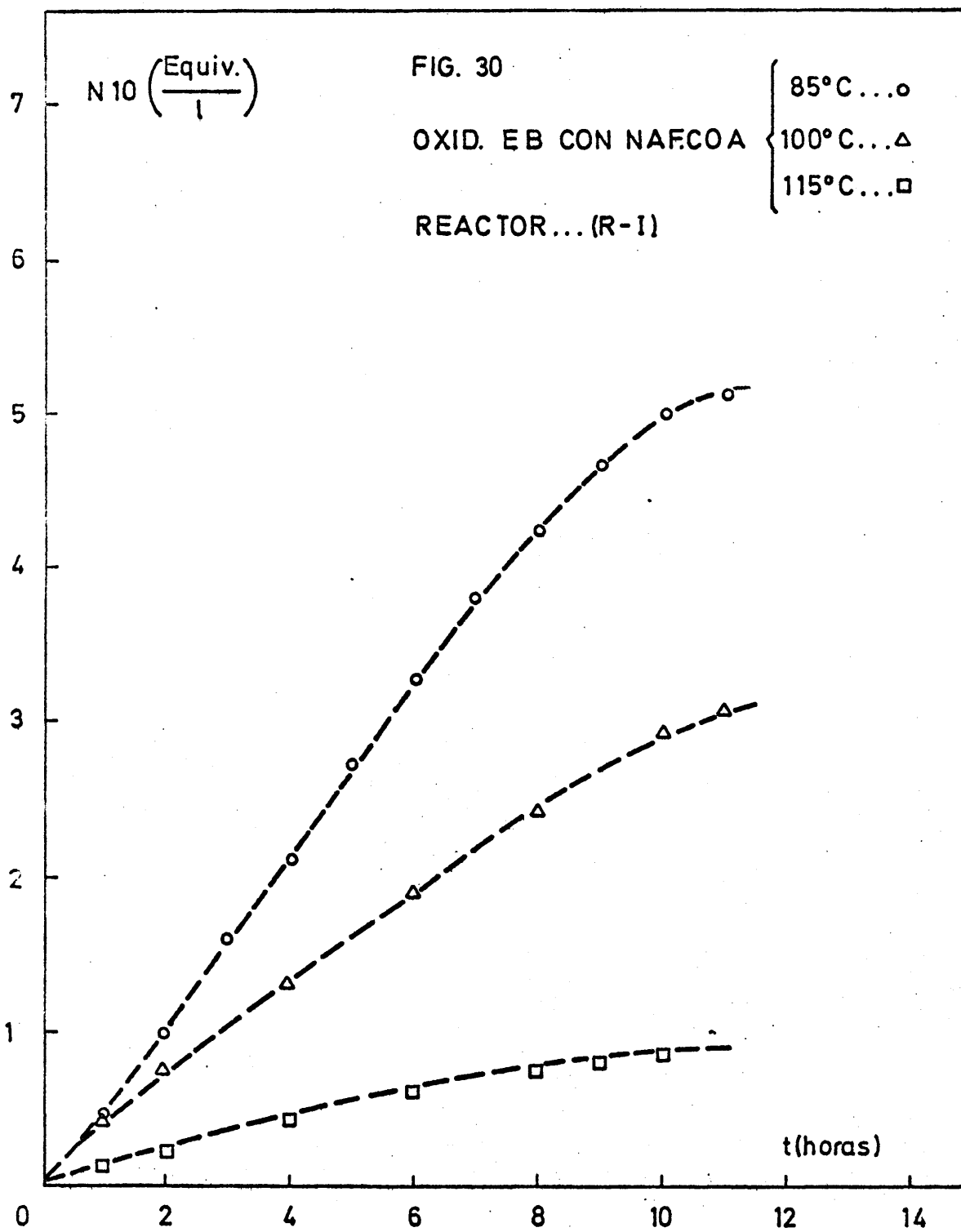
La concentración de HPMB que se alcanzó, fue muy pequeña (0,05N). Se abandonó pues el trabajo con este compuesto.

6.1.3.2 Oxidación del etil-benceno

En la Figura 30 se han representado conjuntamente y de la forma habitual los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a las temperaturas de 85, 100 y 115°C.

Las curvas muestran una concavidad hacia el eje de los tiempos sin período de inducción, un tramo prácticamente recto y posteriormente una disminución gradual de la velocidad de formación del HPEB. Comparando las concentraciones de HPEB que se alcanzan en un tiempo dado, se observa que éstas disminuyen al aumentar la temperatura por activarse la descomposición del HPEB y formarse productos finales más estables: metil-fenil carbinol, acetofenona, ácidos, etc.

Así pues, el naftenato de cobalto no afecta demasiado favorablemente a la formación del HPEB. Únicamente a la temperatura más baja (85°C) ejerce efecto positivo.



6.1.3.3 Oxidación del isopropil-benceno

En la Figura 31 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a las temperaturas de 85, 100 y 115°C.

En general resultan curvas cóncavas hacia el eje de los tiempos sin período de inducción (eliminado por el catalizador) con un tramo inicial recto y una ulterior disminución gradual de la velocidad de formación del HPIPb (pendiente decreciente). Hasta los 100°C la temperatura no parece afectar los rendimientos de HPIPb en presencia del Naftenato de cobalto. No obstante, al elevar la temperatura por encima de los 100°C, se observa una disminución de la acción catalítica del Naftenato de cobalto, alcanzándose concentraciones más bajas de hidroperóxido y mayores de sus productos de descomposición.

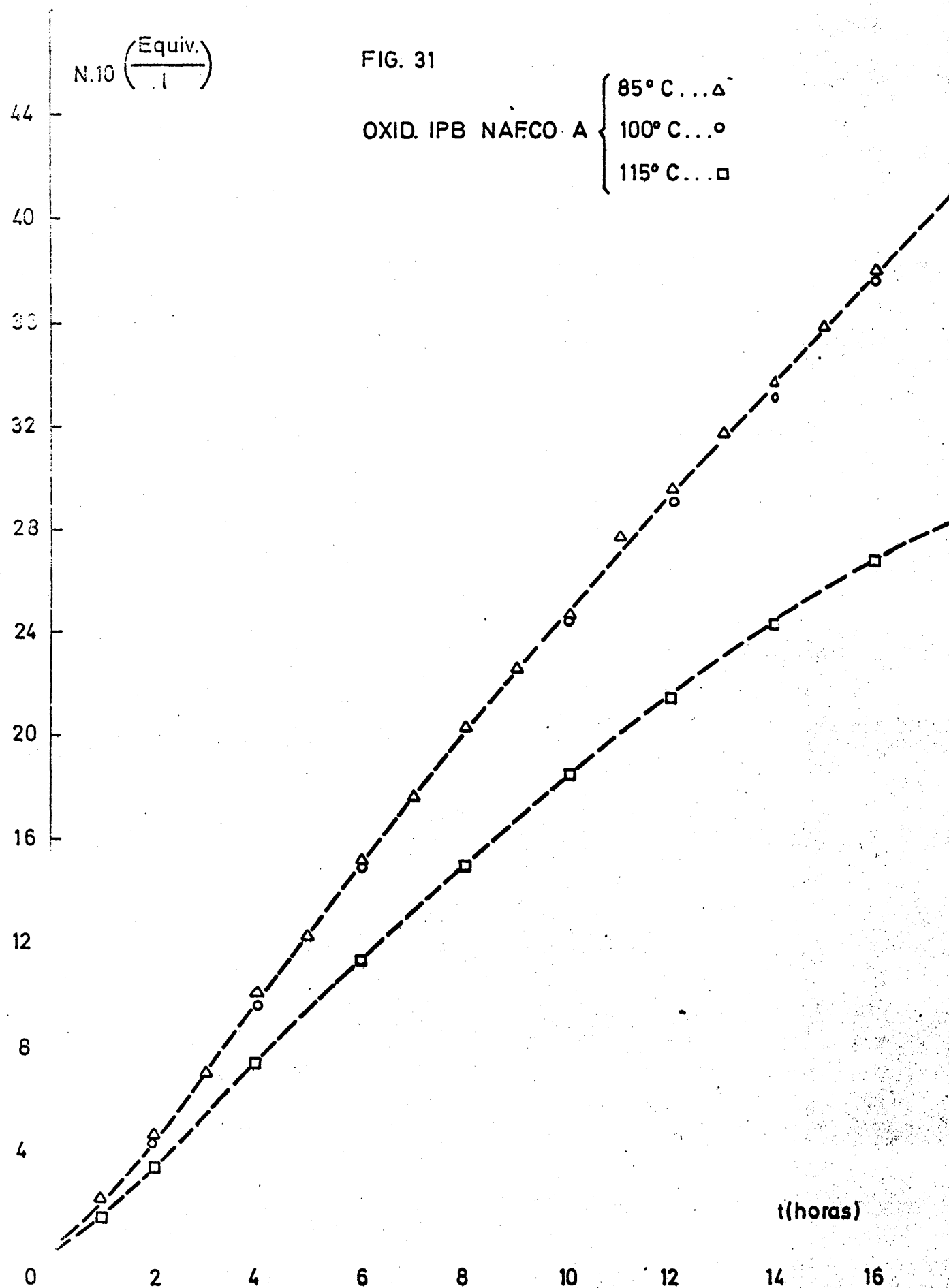
Por consiguiente, el efecto del Naftenato de cobalto para la formación del HPIPb es muy favorable, consiguiéndose concentraciones muy elevadas de hidroperóxido en tiempos relativamente breves. La temperatura influye desfavorablemente sobre la oxidación catalizada con Naftenato de cobalto .

6.1.4 Oxidación con naftenato de cobalto en el reactor (R-II)

6.1.4.1 Oxidación del etil-benceno

En la Figura 32 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a las temperaturas de 85, 100 y 115°C.

Los resultados son análogos a los obtenidos para la oxidación del EB en el reactor (R-I), pero con concentraciones de HPEB menores que las alcanzadas en dicho reactor. La su



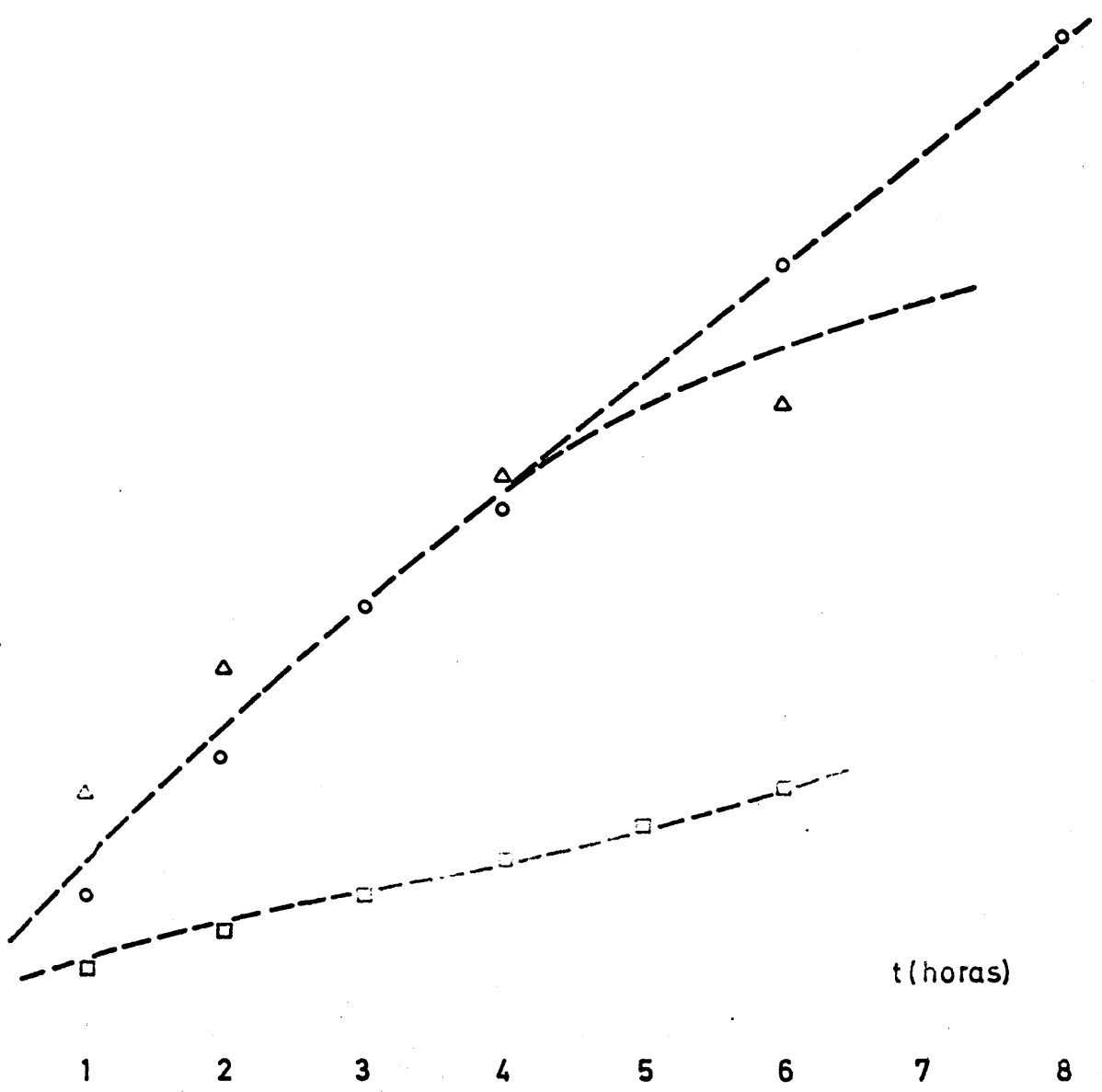
$N.10\left(\frac{\text{equiv.}}{l}\right)$

FIG. 32

OXID. EB CON NAF.CO

$\left\{ \begin{array}{l} 85^{\circ}\text{C} \dots \circ \\ 100^{\circ}\text{C} \dots \Delta \\ 115^{\circ}\text{C} \dots \square \end{array} \right.$

REACTOR...(R-11)



perficie parece activar la descomposición del HPEB favoreciendo la formación de productos más estables: metil-fenil carbinol y acetofenona.

6.1.4.2 Oxidación del isopropil-benceno

En la Figura 33 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a las temperaturas de 85, 100 y 115°C.

Los resultados son análogos a los obtenidos para la oxidación del IPB en el reactor (R-I), pero con concentraciones de HPIPb algo mayores que las alcanzadas en dicho reactor. El efecto de la superficie parece similar al del Naftenato de cobalto aumentando la velocidad de formación del HPIPb.

Por tanto, el naftenato de cobalto y la superficie catalizan la formación de HPIPb.

6.1.5 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-II), variando la relación (ml.Naf.Co/1 EB).

En la Figura 34 se han representado conjuntamente los resultados obtenidos para este grupo de experimentos a 100°C y las siguientes concentraciones de catalizador:

- (0,1 ml. de Naf.Co)/(1 l. EB),
- (1 ml. de Naf.Co)/(1 l. EB) y
- (2 ml. de Naf.Co)/(1 l. EB)

Al aumentar la cantidad de Naf.Co disminuye la concentración de HPEB y aumenta considerablemente la de metil-fenil carbinol, acetofenona, etc., productos de la descomposición de aquel.

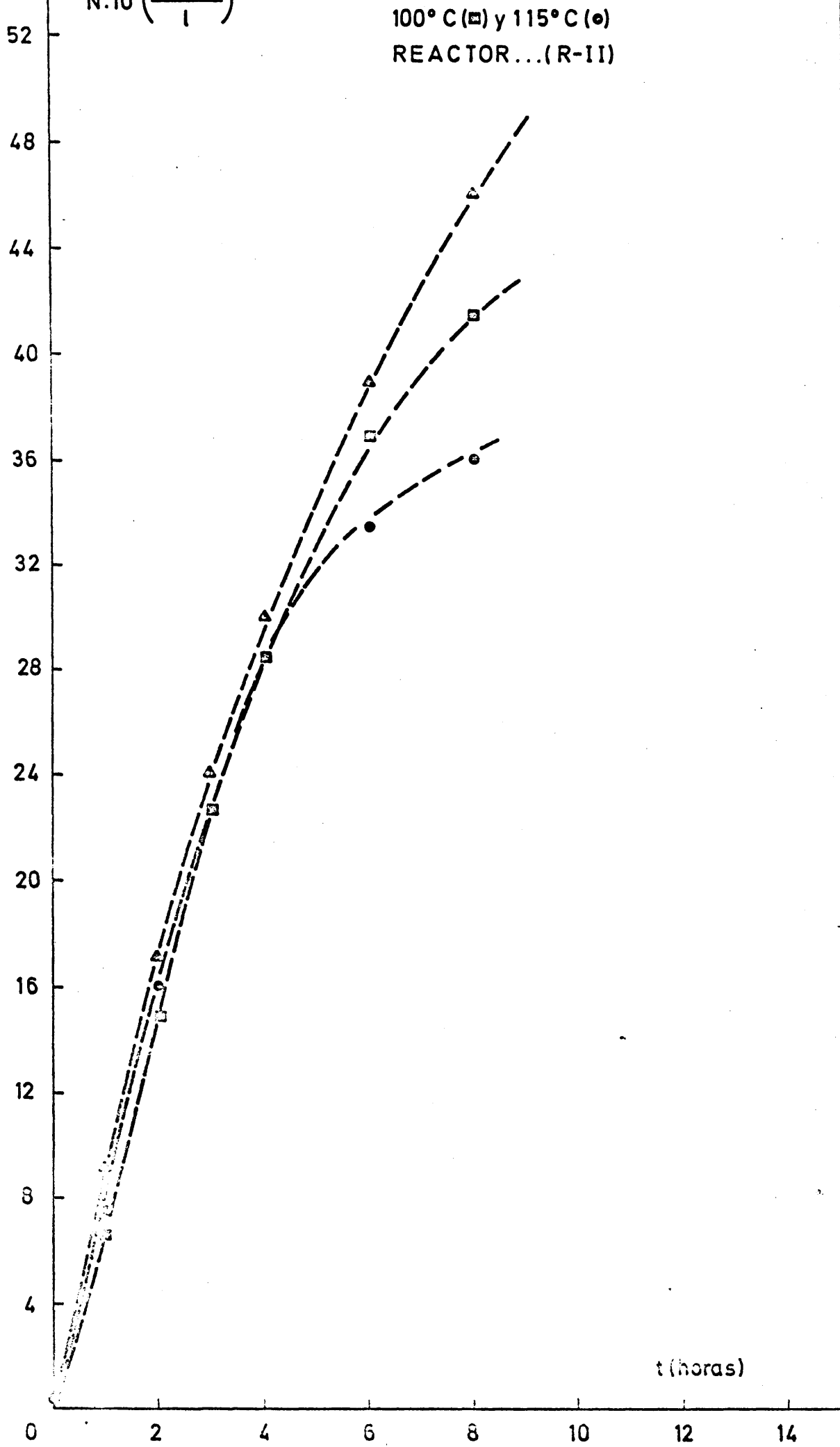
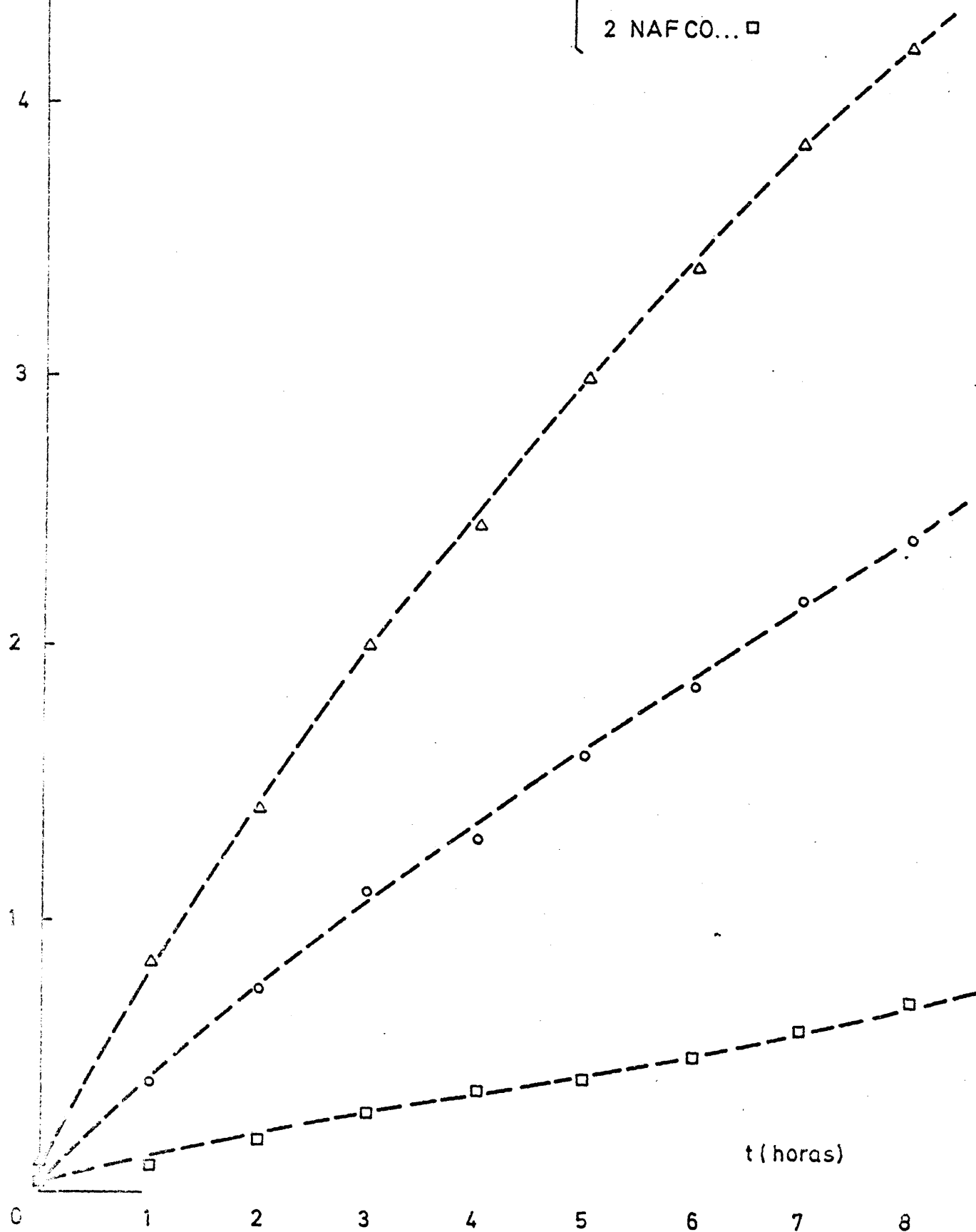


FIG. 34

$N.10 \left(\frac{\text{Equiv.}}{1} \right)$

OXID. EB A 100°C CON

$\left\{ \begin{array}{l} 0.1 \text{ NAF.CO...} \Delta \\ 1 \text{ NAF.CO...} \circ \\ 2 \text{ NAF.CO...} \square \end{array} \right.$



6.1.6 Oxidaciones con otros catalizadores

6.1.6.1 Oxidación del etil-benceno

En las Figuras 25 y 26 se han representado los resultados obtenidos en la oxidación del EB con Est.Co y Est. Mn, respectivamente. Los resultados con el estearato de cobalto son análogos a los obtenidos con el naftenato de cobalto, mientras que con el estearato de manganeso la concentración de HPEB disminuye.

6.1.6.2 Oxidación del isopropil-benceno

En la Figura 27 se han representado los resultados obtenidos en la oxidación del IPB con estearato de cobalto. La curva es similar a la obtenida con naftenato de cobalto, pero se alcanzan concentraciones de HPIPb superiores.

Los resultados obtenidos en la oxidación del IPB con estearato de manganeso fueron negativos, alcanzándose concentraciones muy pequeñas de HPIPb bastante inferiores a las obtenidas con el estearato de cobalto durante períodos de reacción similares.

6.2 OXIDACION DE LOS HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS EN FASE LIQUIDA.

La oxidación de los hidrocarburos aril-alifáticos con oxígeno molecular en fase líquida es un proceso autocatalítico que se verifica con la intervención de radicales libres, según un mecanismo en cadena (1-10). En todos los casos a partir de la sustancia oxidable, se forma un radical R' que reacciona rápidamente con el oxígeno para dar el radical pe-

peróxido RO_2^{\cdot} . El papel del radical RO_2^{\cdot} en las reacciones de oxidación es preponderante: arranca un hidrógeno de la sustancia a oxidar, formándose el hidroperóxido, producto intermedio de la oxidación (10-15).

6.2.1 Secuencia de reacciones

La autooxidación implica la siguiente secuencia de reacciones en cadena (15-19):

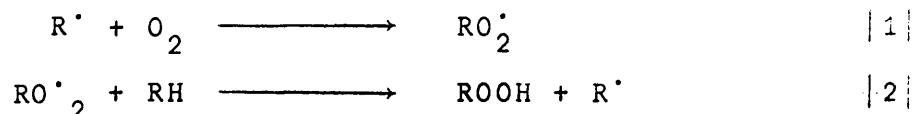
Iniciación de la cadena (20-22):

Por cualquier circunstancia (iniciador, catalizador, temperatura, etc.), el hidrocarburo libera radicales activos:



La velocidad de esta reacción $|i|$ se representará por r_i .

Propagación de la cadena (23-28):



Las velocidades de estas reacciones se representarán por r_1 y r_2 respectivamente. Designando a su vez por K_1 y K_2 las respectivas constantes específicas de velocidad, dichas velocidades podrán expresarse mediante las ecuaciones:

$$r_1 = K_1 (R^{\cdot})(O_2) \quad \{1\}$$

$$r_2 = K_2 (RO_2^{\cdot})(RH) \quad \{2\}$$

Terminación de la cadena (4, 12, 23, 27):



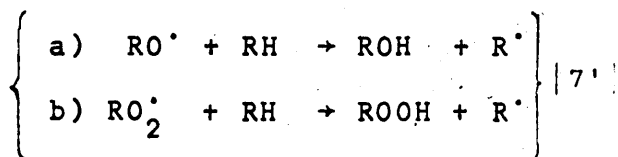
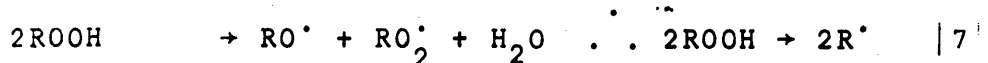
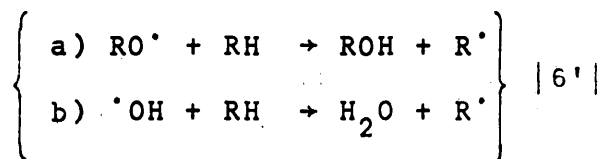
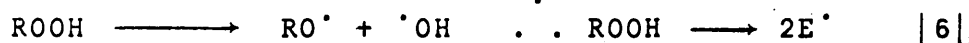
Las velocidades de estas reacciones se representarán por r_3 , r_4 y r_5 respectivamente. Designando por K_3 , K_4 y K_5 las respectivas constantes específicas de velocidad. Las velocidades indicadas tendrán las siguientes expresiones:

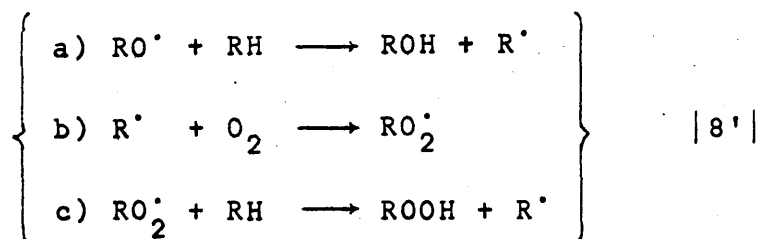
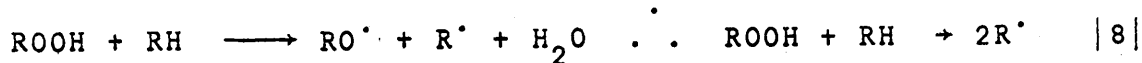
$$r_3 = K_3(R^\bullet)(R^\bullet) = K_3(R^\bullet)^2 \quad \{3\}$$

$$r_4 = K_4(R^\bullet)(RO_2^\bullet) \quad \{4\}$$

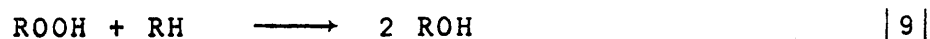
$$r_5 = K_5(RO_2^\bullet)(RO_2^\bullet) = K_5(RO_2^\bullet)^2 \quad \{5\}$$

Ramificación de la cadena (12, 28, 29, 30, 31):





Reacciones moleculares;



Partiendo de esta secuencia de reacciones, si se quiere llegar a una expresión de la velocidad global de formación del hidropéroxido, será preciso establecer las hipótesis simplificativas siguientes.

6.2.2 Hipótesis simplificativas

6.2.2.1 Estado "cuasi-estacionario"

La concentración de radicales libres permanece en estado "cuasi-estacionario" (15, 23). Es decir, que la velocidad de generación de radicales libres será igual a la velocidad de descomposición de los mismos:

$$r_i = r_t$$

en donde r_t representa indistintamente: r_3 , r_4 y r_5 .

6.2.2.2 Longitud de la cadena (8, 12, 15, 19)

Habitualmente los radicales libres perduran lo suficiente para originar un número elevado de ciclos de propagación. Precisamente se denomina *Longitud de la cadena* al número de ci clos de propagación, concepto habitual en las reacciones en ca dena. Por tanto, si se representa por v la *longitud de la cade* *na* y por r la velocidad global de formación del hidroperóxido, se tendrá:

$$r = r_i v \quad \{7\}$$

Esta hipótesis conduce evidentemente a las siguientes conclusiones:

- a) Las velocidades de iniciación y terminación de la cade na son muy inferiores a la velocidad de propagación de la misma

$$r_i \ll r \quad \{8\}$$

$$r_t \ll r \quad \{9\}$$

- b) Las velocidades de las reacciones de propagación |1| y |2| y la global de formación del hidroperóxido son coincidentes

$$r = r_1 = r_2 \quad \{10\}$$

Por consiguiente, de {1}, {2} y {10}:

$$K_1(R^{\cdot})(O_2) = K_2(RO_2^{\cdot})(RH) \quad \therefore \frac{(R^{\cdot})}{(RO_2^{\cdot})} = \frac{(RH)K_2}{(O_2)K_1} \quad \{11\}$$

Si se consideran las condiciones experimentales de esta investi
gación: hidrocarburo puro y presión de oxígeno de una atmósfera,
muy aproximadamente se tendrá:

$$(RH) = 10 \text{ mol/l} \quad \{12\}$$

$$(O_2) = 0,01 \text{ mol/l} \quad \{13\}$$

Por tanto, de {11}, {12} y {13}:

$$\frac{(R^{\cdot})}{(RO_2^{\cdot})} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{10}{10^{-2}} = \frac{K_2}{K_1} \cdot 10^3 \quad \{14\}$$

y aún en el caso más desfavorable de que $(R^{\cdot}) = (RO_2^{\cdot})$, cosa que
no sucederá nunca, salvo para presiones parciales de oxígeno muy
pequeñas: $K_2 = 10^{-3} K_1$.

Así pues, se cumplirá siempre:

$$K_2 \ll K_1 \quad \{15\}$$

lo que equivale a establecer que en presencia de O_2 el radical
 RO_2^{\cdot} es más estable que el sistema $R^{\cdot} + O_2$; es decir, que en el
ciclo de propagación será la reacción [2] la que regule dicho ci-
clo por su mayor lentitud.

6.2.3 Cálculo de la velocidad global de formación del hidroperóxido

En principio, a partir de la secuencia de reacciones |1| y |5| pueden expresarse las variaciones de concentración de los dos radicales libres R^\cdot y RO_2^\cdot con el tiempo:

$$\frac{d(R^\cdot)}{dt} = r_i - K_1(R^\cdot)(O_2) + K_2(RO_2^\cdot)(RH) - K_3(R^\cdot)^2 - K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) \quad \{16\}$$

$$\frac{d(RO_2^\cdot)}{dt} = K_1(R^\cdot)(O_2) - K_2(RO_2^\cdot)(RH) - K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) - K_5(RO_2^\cdot)^2 \quad \{17\}$$

Ahora bien, por la hipótesis primera de concentración Cuasi-estacionaria de los dos radicales deberá cumplirse

$$\frac{d(R^\cdot)}{dt} = 0 \quad \{18\} \quad \text{y} \quad \frac{d(RO_2^\cdot)}{dt} = 0 \quad \{19\}$$

Por consiguiente, igualando a cero las ecuaciones {16} y {17} y despejando r_i de la primera y el término $K_1(R^\cdot)(O_2)$ de la segunda, se tendrá:

$$r_i = K_1(R^\cdot)(O_2) - K_2(RO_2^\cdot)(RH) + K_3(R^\cdot)^2 + K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) \quad \{20\}$$

$$K_1(R^\cdot)(O_2) = K_2(RO_2^\cdot)(RH) + K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) + K_5(RO_2^\cdot)^2 \quad \{21\}$$

y substituyendo el término $K_1(R^\cdot)(O_2)$ {21} en {20} se llega a:

$$r_i = K_2(RO_2^\cdot)(RH) - K_2(RO_2^\cdot)(RH) + K_3(R^\cdot)^2 + 2K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) +$$

$$+ K_5(RO_2^\cdot)^2 \quad \therefore \quad r_i = K_3(R^\cdot)^2 + 2K_4(R^\cdot)(RO_2^\cdot) + K_5(RO_2^\cdot)^2 \quad \{22\}$$

Si se tiene en cuenta ahora las igualdades {10} y {14} de la 2ª hipótesis, de las que se deduce:

$$\frac{(RO_2^\cdot)}{(R^\cdot)} = \frac{K_1(O_2)}{K_2(RH)} \quad \therefore \quad (R^\cdot) = \frac{K_2(RH)}{K_1(O_2)} (RO_2^\cdot) \quad \{23\}$$

Sustituyendo {23} en {22}:

$$r_i = K_3 \frac{K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} (RO_2^\cdot)^2 + 2K_4 \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} (RO_2^\cdot)^2 + K_5 (RO_2^\cdot)^2 \quad \therefore$$

$$r_i = (RO_2^\cdot)^2 \left(K_3 \frac{K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} + 2K_4 \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} + K_5 \right) \quad \{24\}$$

y despejando (RO_2^\cdot) de la ecuación {24} se tiene:

$$(RO_2^\cdot) = \frac{r_i^{1/2}}{\left(K_5 + \frac{2K_4K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} + K_3 \frac{K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} \right)^{1/2}} \quad \{25\}$$

Sustituyendo este valor de (RO_2^\cdot) {25} en la expresión de la velocidad de formación del hidropéroxido {2} y {10}, resulta:

$$r = r_2 = K_2(RH) \frac{r_i^{1/2}}{\left(K_5 + \frac{2K_4K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} + \frac{K_3K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} \right)^{1/2}} \quad \{26\}$$

Expresión final de la velocidad de formación del hidropéroxido en función de la concentración del hidrocarburo a oxidar, de la velocidad inicial de generación de radicales li-

bres y de la concentración de oxígeno.

6.2.4 Simplificaciones

La ecuación {26} puede simplificarse en algunos casos particulares:

6.2.4.1 Presiones parciales de oxígeno pequeñas

Evidentemente entre los términos del radicando del denominador de {26} se darán las siguientes desigualdades:

$$\frac{K_3 K_2^2 (RH)^2}{K_1^2 (O_2)^2} \gg \frac{2K_4 K_2}{K_1} \cdot \frac{(RH)}{(O_2)} \quad \{27\}$$

$$\frac{K_3 K_2^2 (RH)^2}{K_1^2 (O_2)^2} \gg K_5 \quad \{28\}$$

De las que, teniendo en cuenta {11}, se llega a estas otras dos:

$$K_3 (R^\cdot)^2 \gg K_4 (R^\cdot)(RO_2^\cdot) \quad \{29\}$$

$$K_3 (R^\cdot)^2 \gg K_5 (RO_2^\cdot)^2 \quad \{30\}$$

que relacionan las velocidades de terminación de la cadena r_3 , r_4 y r_5 {3}, {4} y {5}.

La expresión {26}, habida cuenta de {27} y {28}, se convierte para este caso particular en:

$$r = K_2(RH) \frac{r_i^{1/2}}{\left(\frac{K_3 K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} \right)^{1/2}} \quad \therefore r = K_1 K_3^{-1/2} (O_2) (r_i)^{1/2} \{31\}$$

Es decir, cuando la presión de oxígeno sea muy pequeña, la velocidad de formación del hidroperóxido será proporcional a la concentración de oxígeno en el medio de reacción, a la potencia $\left(\frac{1}{2} \right)$ de la velocidad de iniciación y estará expresada por la ecuación {31}.

6.2.4.2 Presiones parciales de oxígeno elevadas

Entre los términos, anteriormente indicados, de {26}, se cumplirán ahora las desigualdades:

$$K_5 \gg \frac{2K_4 K_2 (RH)}{K_1 (O_2)} \quad \{32\}$$

$$K_5 \gg \frac{K_3 K_2^2 (RH)^2}{K_1 (O_2)} \quad \{33\}$$

De las que, teniendo en cuenta {11}, se llega a las siguientes:

$$K_5 (RO_2^\cdot)^2 \gg K_3 (R^\cdot)^2 \quad \{34\}$$

$$K_5 (RO_2^\cdot)^2 \gg K_4 (R^\cdot) (RO_2^\cdot) \quad \{35\}$$

que relacionan las velocidades de terminación de la cadena r_3 , r_4 y r_5 {3}, {4} y {5}.

La expresión {26}, teniendo en cuenta las desigualdades {32} y {33} se convierte, para este caso particular, en:

$$r = K_2(RH) \frac{r_i^{1/2}}{K_5^{1/2}} \quad \therefore \quad r = K_2 K_5^{-1/2} (RH) (r_i)^{1/2} \quad \{36\}$$

Es decir, cuando la presión de oxígeno es elevada, la velocidad de formación del hidroperóxido es proporcional a la concentración del hidrocarburo a oxidar y a la potencia media de la velocidad inicial de generación de radicales libres, pero es independiente de la presión de oxígeno estando expresada por la ecuación {36}.

Los dos casos considerados son evidentes teniendo presentes las ecuaciones de velocidad {1} y {2}, correspondientes a las reacciones |1| y |2|, y la desigualdad {15}.

Si la presión de oxígeno es lo suficientemente pequeña, habrá un exceso de radicales (R^\cdot), respecto a las moléculas de oxígeno disueltas en el medio de reacción, siendo estas moléculas de oxígeno, las que por su concentración baja, controlarán el proceso según la ecuación {1} y la terminación de la cadena, por exceso de radicales libres (R^\cdot), se producirá según la reacción |3|.

Por el contrario, para el caso de presiones elevadas de oxígeno, existirá exceso de moléculas de oxígeno disueltas respecto a la de radicales libres (R^\cdot), en el medio de reacción, verificándose la reacción |1| muy rápidamente, siendo por consiguiente la reacción |2| la que controlará el ciclo de propagación por su mayor lentitud. Por otra parte, la concentra-

ión de radicales libres (RO_2^\cdot) será mayor que la de radicales libres (R^\cdot) y por consiguiente la terminación de la cadena se producirá por la reacción [5].

Según la bibliografía (8-12), en la oxidación de hidrocarburos en fase líquida se considera que la presión de oxígeno es baja cuando es inferior a 200 mm Hg, y elevada, cuando sobrepasa los 200 mm Hg.

Teniendo en cuenta que en esta investigación se ha trabajado a una presión de O_2 de 710 mm Hg aproximadamente, se estará claramente dentro del caso particular anterior y por tanto deberá cumplirse la ecuación de velocidad {36}. Esta ecuación, para presiones elevadas de oxígeno, coincide con la deducida por Bateman (12), que de acuerdo con los razonamientos teóricos de Bolland (8), para la oxidación de olefinas en fase líquida a partir de la ecuación

$$r = r_i^{1/2} K_2 K_5^{-1/2} \frac{(RH) K_1 K_5^{-1/2} (O_2)}{K_2 K_3^{-1/2} (RH) + K_2 K_5^{-1/2} (O_2)} \quad \{37\}$$

en la que $r = d(O_2)/dt$ representa la velocidad de absorción de oxígeno por la mezcla reaccionante, llega a la ecuación

$$r = K(RH)(r_i^{1/2}) \quad \{38\}$$

completamente análoga a la {36}.

6.2.5 Evaluación de la velocidad de generación de radicales libres: r_i

El término r_i representativo de la velocidad de generación de los radicales libres es muy versátil y puede evaluarse directa o indirectamente.

6.2.5.1 Evaluación directa de r_i

Se basa en la utilización de ciertos iniciadores cuya velocidad de descomposición en radicales libres es conocida (57-63).

6.2.5.2 Evaluación indirecta de r_i

Se basa en la experimentación y es el caso de la presente investigación. Se distinguirá, según el programa seguido entre:

- Oxidación directa de hidrocarburos o autooxidación.
- Oxidación de hidrocarburos activada por catalizadores

como se verá a continuación.

6.3 OXIDACION DIRECTA DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS

6.3.1 Primera etapa del proceso: Concentración reducida del hidroperóxido

En este apartado se tienen en cuenta los grupos de reacciones [6], [7] y [8] de descomposición del hidroperóxido o ramificación degenerada de la cadena. Teniendo en cuenta estas reacciones, podrá escribirse

$$r_i = K_6(\text{ROOH}) + K_7(\text{ROOH})^2 + \dots \quad \{39\}$$

que pone de manifiesto que el hidropéroxido es la fuente de generación de radicales libres al descomponerse según reacciones de ramificación degenerada (12, 28, 29, 30 y 31). La ecuación {39} puede expresarse de forma general así:

$$r_i = K_d (\text{ROOH})^\alpha \quad \{40\}$$

representando por K_d la constante de velocidad de la descomposición del hidropéroxido, y α el orden de la reacción, comprendido entre 1 y 2, según indica el grupo de reacciones |6|, |7| y |8| que representa la ramificación degenerada fuente de los radicales libres, que quedarán implicados en el ciclo de propagación para la formación del hidropéroxido.

En el caso particular de oxidación de hidrocarburos para presiones elevadas de oxígeno, se deberá sustituir en la ecuación {36} el valor de r_i expresado por la ecuación {40} con lo que la velocidad global de formación del hidropéroxido tendrá la siguiente expresión:

$$r = K_2 \cdot K_5^{-1/2} (\text{RH}) K_d^{1/2} (\text{ROOH})^{\alpha/2} \dots$$

$$\dots r = K_2 K_5^{-1/2} K_d^{1/2} (\text{ROOH})^{\alpha/2} (\text{RH}) = K (\text{RH}) (\text{ROOH})^{\alpha/2} \quad \{41\}$$

haciendo

$$K = K_2 K_5^{-1/2} K_d^{1/2} \quad \{42\}$$

Dividiendo los dos miembros de {41} por (RH) se tiene:

$$\frac{r}{(RH)} = K(ROOH)^{\alpha/2} \quad \{43\}$$

y tomando logaritmos en {43} resulta:

$$\log \frac{r}{(RH)} = \log K + \frac{\alpha}{2} \log (ROOH) \quad \{44\}$$

Expresión que indica que si se representa $r/(RH)$ frente a (ROOH) en papel doble logarítmico, debería obtenerse una recta, de cuya pendiente podrá deducirse el valor de α y de cuya ordenada en el origen se deducirá el de K. Por consiguiente, a partir de datos experimentales sobre la oxidación de hidrocarburos podrán deducirse directamente los valores de α y K.

Apliquemos este método a los datos experimentales de esta investigación.

6.3.1.1 Oxidación del etil-benceno

Los datos correspondientes a los experimentos realizados a 85, 100, 115 y 120°C, se han resumido en las Tablas 1, 2, 3 y 4 del capítulo de Resultados. Los valores de (HPEB) se determinaron analíticamente en el transcurso de cada experimento. La concentración de hidrocarburo (RH) en cada momento se deduce por balance, puesto que en las primeras etapas de reacción, para las cuales se desarrolla este estudio, se cumple:

$$(RH)_0 = (RH) + (ROOH) \quad . \quad (EB)_0 = (EB) + (HPEB) \quad \{45\}$$

Los restantes productos de oxidación posibles se encuentran en cantidades despreciables en las etapas iniciales, como demostró la espectrofometría infrarroja.

En las Tablas 26, 27, 28 y 29 se resumen los valores necesarios para efectuar la representación indicada por la ecuación [44]. Las velocidades se obtuvieron trazando las tangentes en distintos puntos a las curvas concentración hidropéroxido-tiempo y midiendo sus pendientes (Figuras 3, 4, 5 y 6).

En la Figura 35 se ha representado, en papel doble logarítmico $|r/(RH)|10^4$ frente a $(HPEB)_{10}$, observándose que en cada experimento los distintos puntos quedan perfectamente alineados en todo el intervalo estudiado, salvo para concentraciones elevadas de HPEB, que corresponden a los alrededores de las concentraciones máximas. Estas desviaciones son lógicas, pues para la zona de concentraciones elevadas de HPEB, la segunda hipótesis simplificativa (cadenas largas) no se cumple, pues además de la autodescomposición del hidropéroxido, acrecentada por su mayor concentración, la acumulación de los productos resultantes de aquella inhiben la formación del mismo por desactivación de los radicales R^\cdot y RO_2^\cdot que originan otros radicales secundarios.

i) Cálculo de las constantes de la velocidad de formación del hidropéroxido del etil-benceno.

En la Figura 35 están representadas las cuatro rectas correspondientes a los cuatro experimentos de oxidación directa del etil-benceno. De cada una de ellas se deducen los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente, que conducen a los de la constante de formación K y del orden de reacción α , respectivamente.

TABLA 26

T, °C	$\frac{(\text{HPEB})}{\text{ml S}_2\text{O}_3}$ ml muestra	(HPEB)10 (mol/l)	$\Delta(\text{HPEB})$ ml/ml	$\Delta(\text{HPEB})$ mol/l	Δt	$r = \frac{(\text{HPEB})}{\Delta t}$	$\frac{r}{(\text{EB})}$	$\frac{r \cdot 10^4}{(\text{EB})}$	t hr.	
85	0,2	0,1	2,25	$1,12 \cdot 10^{-1}$	300	$0,375 \cdot 10^{-3}$	8,16	$0,046 \cdot 10^{-3}$	0,46	10
85	0,4	0,2	3,15	$1,57 \cdot 10^{-1}$	295	$0,533 \cdot 10^{-3}$	8,15	$0,066 \cdot 10^{-3}$	0,66	28
85	0,8	0,4	4,45	$2,22 \cdot 10^{-1}$	280	$0,790 \cdot 10^{-3}$	8,13	$0,097 \cdot 10^{-3}$	0,97	65
85	1,4	0,7	5,20	$2,60 \cdot 10^{-1}$	270	$0,963 \cdot 10^{-3}$	8,10	$0,119 \cdot 10^{-3}$	1,19	98
85	4,0	2,0	7,75	$3,87 \cdot 10^{-1}$	240	$1,615 \cdot 10^{-3}$	7,97	$0,203 \cdot 10^{-3}$	2,03	182
85	8,0	4,0	9,7	$4,80 \cdot 10^{-1}$	190	$2,505 \cdot 10^{-3}$	7,77	$0,320 \cdot 10^{-3}$	3,20	262

TABLE 27

T, °C	t	(HPEB)		(HPEB) ₁₀ (mol/l)	Δ (HPEB) ml/ml	Δ (HPEB) mol/l	Δt	$r = \frac{\Delta(\text{HPEB})}{\Delta t}$		(EB)	$\frac{r}{(EB)}$		$\frac{r \cdot 10^4}{(EB)}$
		$\frac{\text{ml S}_2\text{O}_3}{\text{ml muestra}}$											
100	1	0,2		0,1	3,2	$1,6 \cdot 10^{-1}$	116	$1,38 \cdot 10^{-3}$		8,16	$0,169 \cdot 10^{-3}$		1,69
100	10	0,4		0,2	4,55	$2,2 \cdot 10^{-1}$	115	$1,98 \cdot 10^{-3}$		8,15	$0,243 \cdot 10^{-3}$		2,43
100	20,3	0,8		0,4	6,20	$3,1 \cdot 10^{-1}$	109	$2,84 \cdot 10^{-3}$		8,13	$0,350 \cdot 10^{-3}$		3,50
100	26,8	1,4		0,7	8,00	$4,0 \cdot 10^{-1}$	106	$3,77 \cdot 10^{-3}$		8,10	$0,465 \cdot 10^{-3}$		4,65
100	53,0	4,0		2,0	12,00	$6,0 \cdot 10^{-1}$	95	$6,32 \cdot 10^{-3}$		7,97	$0,795 \cdot 10^{-3}$		7,95
100	76,8	8,0		4,0	14,90	$7,45 \cdot 10^{-1}$	84	$8,87 \cdot 10^{-3}$		7,77	$1,143 \cdot 10^{-3}$		11,43
100	116,0	16,0		8,0	16,00	$8,00 \cdot 10^{-1}$	76,7	$10,45 \cdot 10^{-3}$		6,37	$1,640 \cdot 10^{-3}$		16,40

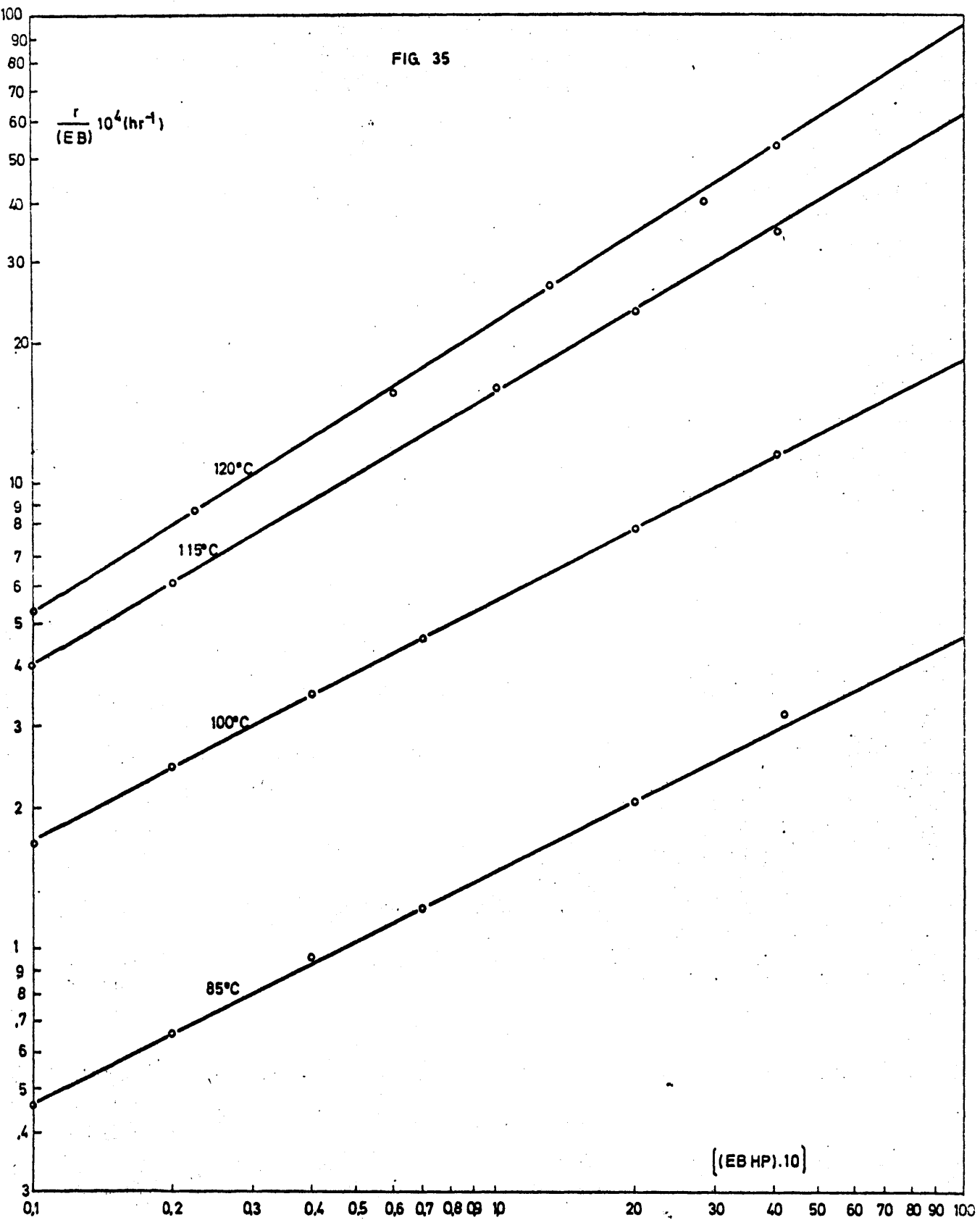
TABLA 13

T, °C	t hr	$\frac{(\text{HPEB})}{\text{ml S}_2\text{O}_3}$ ml muestra	(HPEB)10 mol/l	$\Delta(\text{HPEB})$ ml/ml	$\Delta(\text{HPEB})$ mol/l	Δt	$r = \frac{\Delta(\text{HPEB})}{\Delta t}$	$\frac{r}{(\text{EB})}$	$\frac{r \cdot 10^4}{(\text{EB})}$	
115	8,0	0,4	0,2	3,2	1,6	31,7	$5,05 \cdot 10^{-3}$	8,15	$0,619 \cdot 10^{-3}$	6,19
115	11,4	0,8	0,4	4,4	2,2	30,0	$7,33 \cdot 10^{-3}$	8,13	$0,902 \cdot 10^{-3}$	9,02
115	16,0	2,0	1,0	7,4	3,7	27,3	$13,55 \cdot 10^{-3}$	8,07	$1,68 \cdot 10^{-3}$	16,80
115	21,3	4,0	2,0	9,5	4,7	25,0	$19,00 \cdot 10^{-3}$	7,97	$2,385 \cdot 10^{-3}$	23,85
115	28,8	8,0	4,0	11,8	5,9	21,8	$27,10 \cdot 10^{-3}$	7,77	$3,490 \cdot 10^{-3}$	34,90
115	40,7	16,0	8,0	30,0	15,0	43,8	$34,90 \cdot 10^{-3}$	7,37	$4,740 \cdot 10^{-3}$	47,40

TABLA 29

T, °C	t hr.	$\frac{\text{(HPEB)}ml\ S_2O_3}{ml\ muestra}$	(HPEB)10 mol/l	$\Delta(\text{HPEB})$ ml/ml	$\Delta(\text{HPEB})$ mol/l	Δt	$r = \frac{\Delta(\text{HPEB})}{\Delta t}$	$\frac{r}{(\text{EB})}$	$\frac{r \cdot 10^4}{(\text{EB})}$
120	1,6	0,2	0,100	6,24	$3,12 \cdot 10^{-1}$	72,0	$4,33 \cdot 10^{-3}$	8,16	$0,530 \cdot 10^{-3}$
120	4,0	0,45	0,225	10,10	$5,05 \cdot 10^{-1}$	70,5	$7,17 \cdot 10^{-3}$	8,14	$0,880 \cdot 10^{-3}$
120	8,0	1,20	0,600	17,10	$8,55 \cdot 10^{-1}$	68,3	$12,52 \cdot 10^{-3}$	8,11	$1,545 \cdot 10^{-3}$
120	12,0	2,60	1,300	22,70	$11,35 \cdot 10^{-1}$	53,8	$21,10 \cdot 10^{-3}$	8,04	$2,625 \cdot 10^{-3}$
120	17,5	5,60	2,900	24,80	$12,40 \cdot 10^{-1}$	39,2	$31,60 \cdot 10^{-3}$	7,89	$4,000 \cdot 10^{-3}$

FIG. 35



Los valores de K y α resultantes se resumen en la Tabla 30.

ii) Cálculo de la energía de activación

Dado el significado de K {42}, función de tres constantes de velocidad, sus valores deben ajustarse a la ecuación de Arrhenius

$$K = A.e^{-\Delta E/RT} \quad \{46\}$$

Por tanto si se representan los distintos valores del logaritmo de K frente a la inversa de la temperatura en $^{\circ}K$, debería obtenerse una recta de pendiente $(\Delta E/2,3 R)$, para el conjunto de experimentos realizados con el EB. En efecto, en la Figura 36 los cuatro puntos experimentales quedan alineados sobre una recta. De la pendiente de la misma se deduce para ΔE un valor de 24,1 Kcal/mol (Tabla 5).

Si se tiene en cuenta que en la ecuación {41} que expresa la velocidad de oxidación para presiones elevadas de oxígeno, el valor de la constante global K viene expresada por {42}. Podrá escribirse teniendo en cuenta {46}

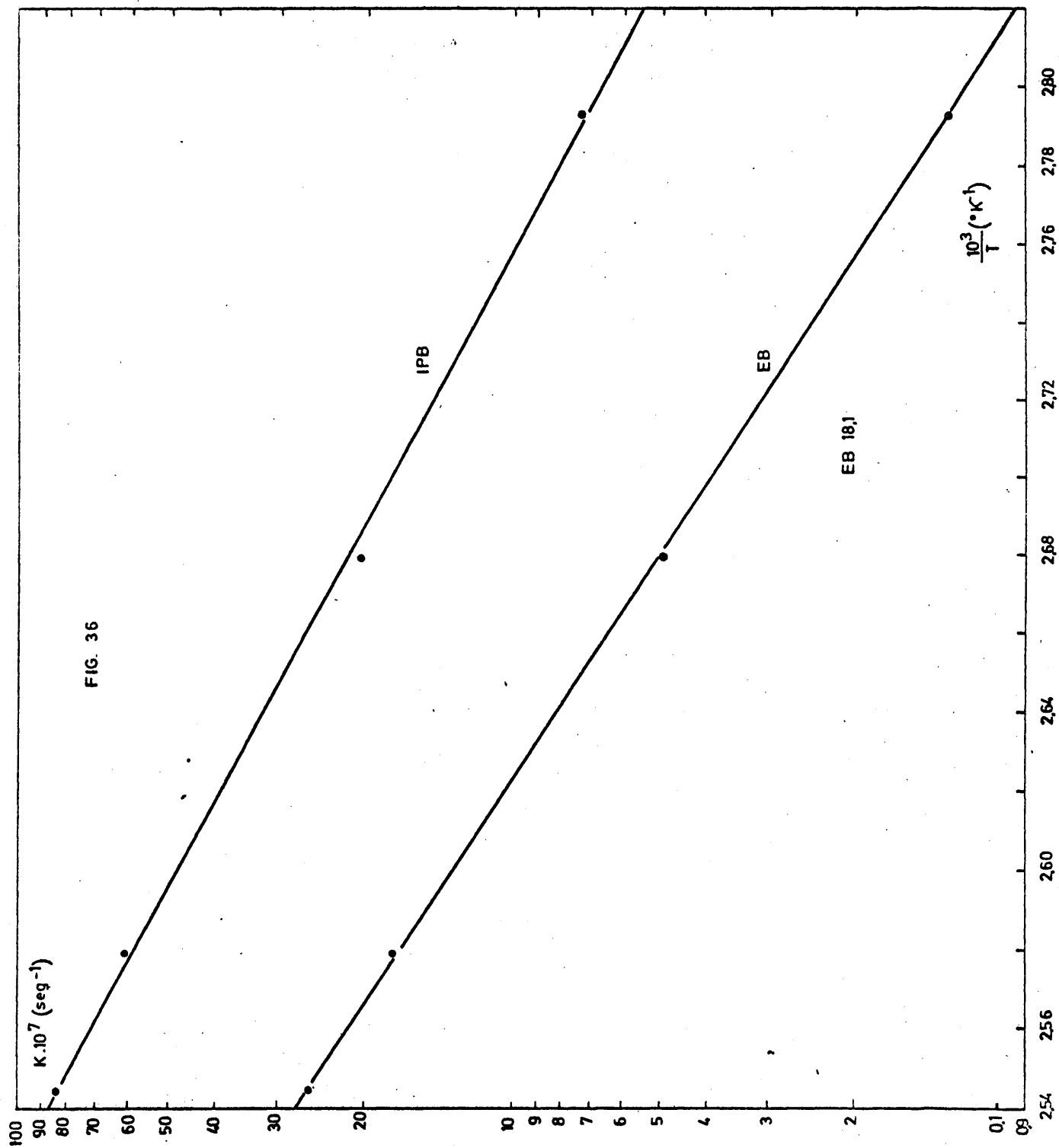
$$\Delta E = \Delta E_2 + \frac{1}{2} (\Delta E_d - \Delta E_5) \quad \therefore \quad \Delta E_2 = \Delta E - \frac{1}{2} (\Delta E_d - \Delta E_5) \quad \{47\}$$

y como según SEmenov (15), para la recombinación de radicales, $\Delta E_5 \approx 0$ Kcal/mol, y según nuestros datos experimentales, teniendo en cuenta el valor máximo de la concentración del hidroperóxido, $E_d = 26$ Kcal/mol, sustituyendo estos valores en la ecuación {47} resulta:

$$\Delta E_2 = 24 - \frac{1}{2} (26 - 0) = 24 - 13 = 11 \text{ Kcal/mol} \quad \{48\}$$

TABLE 30

T, °C	T, °K	$\frac{1}{T}$ (°K ⁻¹)10 ³	$\frac{r}{(EB)}$ $\cdot 10^4$	$\alpha/2$	$10^{\alpha/2}$	$K \cdot 10^4$ (hr ⁻¹)	$K \cdot 10^7$ (seg. ⁻¹)	ΔE Kcal
85	358	2,793	1,46	0,50	3,16	4,61	1,28	24,15
100	373	2,680	5,60	0,50	3,16	17,70	4,92	
115	388	2,580	15,50	0,60	3,98	61,70	17,13	
120	393	2,545	22,50	0,63	4,28	95,50	26,50	



valor del orden de magnitud de las energías de activación en reacciones de propagación en cadenas de reacciones.

6.3.1.2 Oxidación del iso-propil benceno

Los datos correspondientes a los experimentos realizados a 85, 100, 115 y 120°C se han resumido en las Tablas 5, 6, 7 y 8 del capítulo de Resultados. Por los análisis realizados del HPIPb conocemos la concentración de éste en función del tiempo. Los valores del (IPB) pueden calcularse en cada momento, ya que en las primeras etapas de la reacción (para las que se desarrolla este estudio) se verifica:

$$(\text{IPB})_0 = (\text{IPB}) + (\text{IPBHP}) \quad \{49\}$$

pues los demás productos de la reacción se encuentran en cantidades despreciables, como se comprueba por espectrofotometría infrarroja.

En las Tablas 31, 32, 33 y 34 se resumen los valores necesarios para llevar a cabo la representación indicada por {44}. Las velocidades r de formación del HPIPb se deducen trazando tangentes a la curva, Figuras 7, 8, 9 y 10, y midiendo sus pendientes.

Representados en papel doble logarítmico los valores de $r/(\text{IPB}) 10^4$ frente a $(\text{HPIPb}) 10$ para cada experimento, se encuentran puntos perfectamente alineados en todo el intervalo investigado, salvo para concentraciones elevadas de HPIPb próximas al máximo de las curvas. Para concentraciones elevadas de HPIPb, la segunda hipótesis (cadenas largas), no se cumple, pues además de la autodescomposición, acrecentada por la mayor concentración de HPIPb, la acumulación de los productos resultantes de la misma inhibe la formación del mismo hidro-

TABLA 31

T, °C	t hr.	(HPIPb) ml S_2O_3 ml muestra	(HPIPb)10 mol/l	Δ (HPIPb) ml/ml	Δ (HPIPb) mol/l	t hr.	$r = \frac{\Delta(HPIPb)}{\Delta t}$ (IPB)	$\frac{r}{(IPB)}$	$\frac{r \cdot 10^4}{(IPB)}$
85	2,5	0,20	0,10	2,1	$1,05 \cdot 10^{-1}$	59,8	$1,75 \cdot 10^{-3}$	7,17	$0,244 \cdot 10^{-3}$ 2,44
85	6,0	0,30	0,15	3,1	$1,55 \cdot 10^{-1}$	59,0	$2,62 \cdot 10^{-3}$	7,16	$0,366 \cdot 10^{-3}$ 3,66
85	11,0	1,00	0,50	7,4	$3,70 \cdot 10^{-1}$	55,6	$6,72 \cdot 10^{-3}$	7,13	$0,442 \cdot 10^{-3}$ 4,42
85	8,0	0,60	0,30	5,8	$2,90 \cdot 10^{-1}$	57,0	$5,07 \cdot 10^{-3}$	7,15	$0,710 \cdot 10^{-3}$ 7,10
85	26,0	3,35	1,67	8,8	$4,40 \cdot 10^{-1}$	54,0	$8,15 \cdot 10^{-3}$	7,01	$1,162 \cdot 10^{-3}$ 11,62
85	48,0	8,00	4,00	10,6	$5,30 \cdot 10^{-1}$	47,5	$11,15 \cdot 10^{-3}$	6,78	$1,645 \cdot 10^{-3}$ 16,45

TABLA 32

T, °C	t hr.	$\frac{(\text{HPIPb})}{\text{ml } \text{S}_2\text{O}_3}$	$\frac{(\text{HPIPb})_{10}}{\text{ml/l}}$	$\frac{\Delta(\text{HPIPb})}{\text{ml/ml}}$	Δt hr.	$r = \frac{\Delta(\text{HPIPb})}{\Delta t}$	$\frac{r}{(\text{IPB})}$	$\frac{r \cdot 10^4}{(\text{IPB})}$
		ml muestra						+
100	1,5	0,2	0,1	7,4	3,7 · 10 ⁻¹	90	4,11 · 10 ⁻³	7,17 0,572 · 10 ⁻³ 5,72
100	3,5	0,4	0,2	10,2	5,14 · 10 ⁻¹	89	5,78 · 10 ⁻³	7,16 0,807 · 10 ⁻³ 8,07
100	9,5	1,4	0,7	19,3	9,60 · 10 ⁻¹	86,5	11,10 · 10 ⁻³	7,11 1,560 · 10 ⁻³ 15,60
100	17,0	4,0	2,0	35,4	17,70 · 10 ⁻¹	86,0	20,60 · 10 ⁻³	6,98 2,950 · 10 ⁻³ 29,50
100	25,0	8,0	4,0	45,7	22,85 · 10 ⁻¹	78,5	28,60 · 10 ⁻³	6,78 4,230 · 10 ⁻³ 42,30
100	40,0	20,0	10,0	60,0	30,00 · 10 ⁻¹	67,5	45,10 · 10 ⁻³	6,18 7,300 · 10 ⁻³ 73,000

TABLA 33

-T, °C	t hr	(HPIPb) ml S ₂ O ₃ ml muestra	(HPIPb)10 mol/l	Δ(HPIPb) ml/ml	Δt	r = $\frac{\Delta(\text{HPIPb})}{\Delta t}$	(IPB)	r (IPB)	r · 10 ⁴ (IPB)
115	2	0,6	0,30	5,2	2,45	17,7	0,14 · 10 ⁻¹	7,15	2,05 · 10 ³
115	4	1,2	0,60	8,1	4,05	16,3	0,24 · 10 ⁻¹	7,13	3,45 · 10 ³
115	6	2,3	1,15	11,7	5,85	15,0	0,39 · 10 ⁻¹	7,06	5,53 · 10 ³
115	8	4,3	2,15	15,8	7,90	13,6	0,58 · 10 ⁻¹	6,96	8,33 · 10 ³
115	10	7,0	3,50	19,5	9,75	12,4	0,78 · 10 ⁻¹	6,83	11,50 · 10 ³
115	12	10,8	5,40	23,8	11,90	10,9	1,09 · 10 ⁻¹	6,64	16,40 · 10 ³

TABLA 34

T, °C	t, hr	(HPIPb) ml S_{2O_3} ml muestra	(HPIPb)10 mol/l	Δ (HPIPb) ml/ml	Δ (HPIPb) mol/l	Δt	$r = \frac{\Delta(HPIPb)}{\Delta t}$	(IPB)	r (IPB)	$r \cdot 10^4$ (IPB)
120	2,0	0,5	0,25	6,1	3,05	17,3	$0,177 \cdot 10^{-1}$	7,15	$2,48 \cdot 10^{-3}$	24,8
120	4,0	1,5	0,75	11,0	5,50	16,1	$0,342 \cdot 10^{-1}$	7,10	$4,81 \cdot 10^{-3}$	48,1
120	6,0	3,0	1,50	13,3	6,65	14,8	$0,45 \cdot 10^{-1}$	7,03	$6,40 \cdot 10^{-3}$	64,0
120	8,0	5,7	2,85	23,5	11,75	13,1	$0,88 \cdot 10^{-1}$	6,89	$12,89 \cdot 10^{-3}$	128,9
120	10,0	10,6	5,30	32,7	16,35	11,9	$1,374 \cdot 10^{-1}$	6,65	$20,60 \cdot 10^{-3}$	206,0
120	11,5	17,6	8,80	41,8	20,90	10,5	$1,99 \cdot 10^{-1}$	6,30	$31,60 \cdot 10^{-3}$	316,0

peróxido por desactivación de los radicales R^\cdot y RO_2^\cdot debido a reacciones secundarias.

i) Cálculo de las constantes de la velocidad de formación del hidroperóxido del isopropil-benceno.

En la Figura 37 se representan las cuatro rectas, correspondientes a los cuatro experimentos de la oxidación directa del IPB. De las mismas se deducen las ordenadas en el origen y pendientes, que conducen a los valores de K y α respectivamente (Apéndice 8.2), que se resumen en la Tabla 35.

ii) Cálculo de la energía de activación.

Como los valores de K deben ajustarse a la ecuación de Arrhenius, al representar en papel semilogarítmico K frente al valor inverso de la temperatura expresada en $^{\circ}K$, se obtiene una línea recta, Figura 36, para los cuatro experimentos realizados con IPB. De la pendiente de la misma ($\Delta E/2,3R$) se deduce el valor de la energía de activación para la oxidación del IPB, Tabla 35.

De {42} y {46}:

$$\Delta E = \Delta E_2 + \frac{1}{2} (\Delta E_d - \Delta E_5) \quad \{47\}$$

Supuesto $\Delta E_5 \approx 0$ Kcal/mol y siendo $\Delta E_d = 22$ Kcal/mol (obtenido del mismo modo que en el caso del EB) resulta:

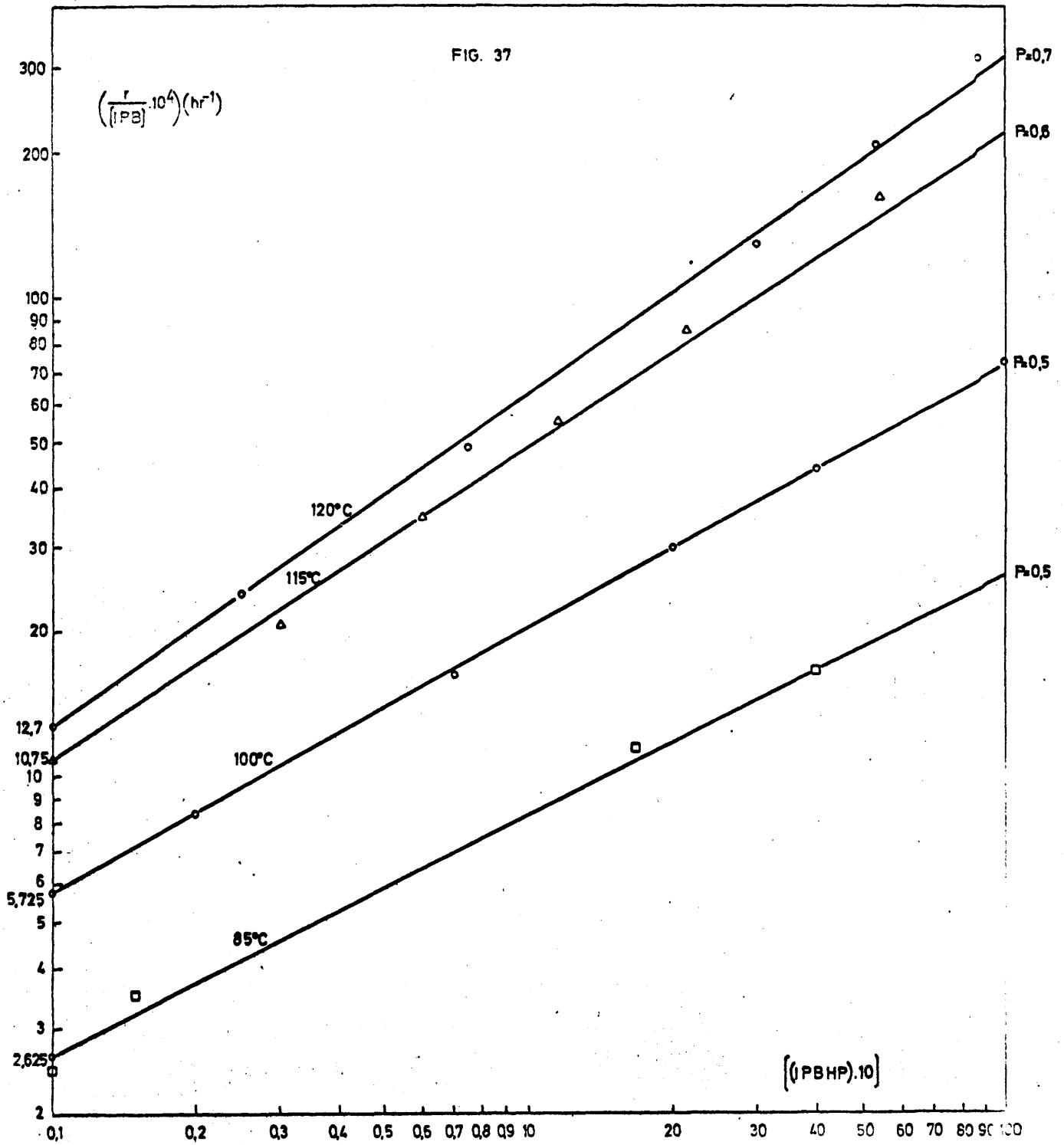
$$\Delta E_2 = 19 - \frac{1}{2} (22 - 0) = 19 - 11 = 8 \text{ Kcal/mol} \quad \{50\}$$

TABLA 35

Oxidación directa del Isopropil-benceno

T, °C	T, °K	$\frac{1}{T}$ $ (\text{°K}^{-1})10^3 $	$\frac{r}{(\text{IPB})} \cdot 10^4$ $\alpha/2$	$10^{\alpha/2}$	$K \cdot 10^4$ (hr ⁻¹)	$K \cdot 10^7$ (seg ⁻¹)	E Kcal	
85	358	2,793	8,12	0,50	3,16	25,70	7,14	19,8
100	373	2,680	20,20	0,55	3,64	73,50	20,40	
115	388	2,580	48,50	0,65	4,46	218,00	60,50	
120	393	2,545	60,30	0,70	5,00	302,00	84,00	

FIG. 37



6.3.2 Segunda etapa del proceso: Concentraciones elevadas del hidroperóxido.

Para concentraciones elevadas de hidroperóxido no se cumple la segunda hipótesis de las cadenas largas. En efecto, para concentraciones elevadas de hidroperóxido en las proximidades de sus valores máximos, las reacciones de ramificación de generada y moleculares del hidroperóxido adquieren importancia por la mayor concentración de hidroperóxido, inhibiéndose también la formación de éste al aumentar la concentración de los productos de descomposición y desactivar los radicales R^\cdot y RO_2^\cdot debido a las reacciones secundarias.

Si se tienen en cuenta todas las reacciones por las que el hidroperóxido desaparece del medio de reacción, la velocidad con que lo hace podrá expresarse así:

$$r_d = K_6(ROOH) + K_7(ROOH)^2 + K_8(ROOH)(RH) + \dots \quad \{51\}$$

velocidad que es función de la concentración del hidroperóxido y de la correspondiente a otros productos posibles en el medio de reacción.

Pues bien, si únicamente se tienen en cuenta las reacciones de ramificación degenerada y se supone que éstas dependen exclusivamente de la concentración del hidroperóxido, la ecuación {51} toma la forma más simplificada:

$$r_d = K_6(ROOH) + K_7(ROOH)^2 + \dots = K_d(ROOH)^\alpha \quad \{52\}$$

Sustituyendo la suma de los distintos términos potenciales por un único término potencial, de exponente variable α , que en ge

neral estará comprendido entre 1 y 2.

Por consiguiente, en el caso de la autooxidación de hidrocarburos a presiones elevadas de oxígeno, la ecuación {41} representará la velocidad de formación del hidropéroxido, y la ecuación {52} la velocidad de descomposición del mismo, así pues la velocidad neta de producción de hidropéroxido podrá expresarse como diferencia de ambas, es decir:

$$r = K(RH)(ROOH)^{\alpha/2} - K_d(ROOH)^\alpha \quad \{53\}$$

Ecuación que ya explica, aunque de forma aproximada, la existencia de un valor máximo, en la curva de concentración de hidropéroxido frente al tiempo. Es decir, que para la concentración máxima de hidropéroxido se tendrá:

$$r = 0 \quad \therefore K(RH)(ROOH)_{\max.}^{\alpha/2} = K_d(ROOH)_{\max.}^\alpha \quad \{54\}$$

y puesto que en cada experimento se conocen $(ROOH)_{\max.}$, RH y K así como también por extrapolación el valor aproximado de α , se puede deducir aproximadamente el valor de la constante K_d de descomposición efectiva del hidropéroxido:

$$K_d = \frac{(RH)}{(ROOH)_{\max.}^{\alpha/2}} \cdot K \quad \{55\}$$

Si en {55} se supusiere $(RH) = \text{cte.}$ y $(ROOH)_{\text{max}} = \text{cte.}$, K_d sería directamente proporcional a K (velocidad específica de formación del hidroperóxido) y por consiguiente las energías de activación de descomposición y de formación del hidroperóxido serían iguales, en desacuerdo con la realidad, ya que en principio se forma más hidroperóxido, que se descompone. Por tanto, el cociente $(RH)/(ROOH)_{\text{max.}}$ debe ser creciente con la temperatura a fin de que la energía de activación de descomposición supere a la de formación del hidroperóxido.

En las Figuras 5 y 10 se observa una ligera disminución de la concentración máxima del hidroperóxido, al aumentar la temperatura. Por tanto, la energía de activación de la descomposición superará (aunque no demasiado) a la correspondiente a la calculada para la formación.

A continuación se evalúa la constante K_d de descomposición de los hidroperóxidos de EB e IPB.

6.3.2.1 Oxidación del etil-benceno

En las Tablas 1, 2, 3 y 4 y Figura 28 se encuentran los datos oportunos para poder evaluar K_d mediante la ecuación {55}.

Los valores de K_d para el HPEB se resumen en la Tabla 36.

Representados los valores de K_d frente a las inversas de las temperaturas absolutas en papel semilogarítmico, Figura 38, los cuatro puntos experimentales quedan alineados sobre una recta, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. De la pendiente de la recta se deduce $\Delta E = .26 \text{ Kcal/mol}$ (Tabla 36), valor algo superior al encontrado para la energía de ac

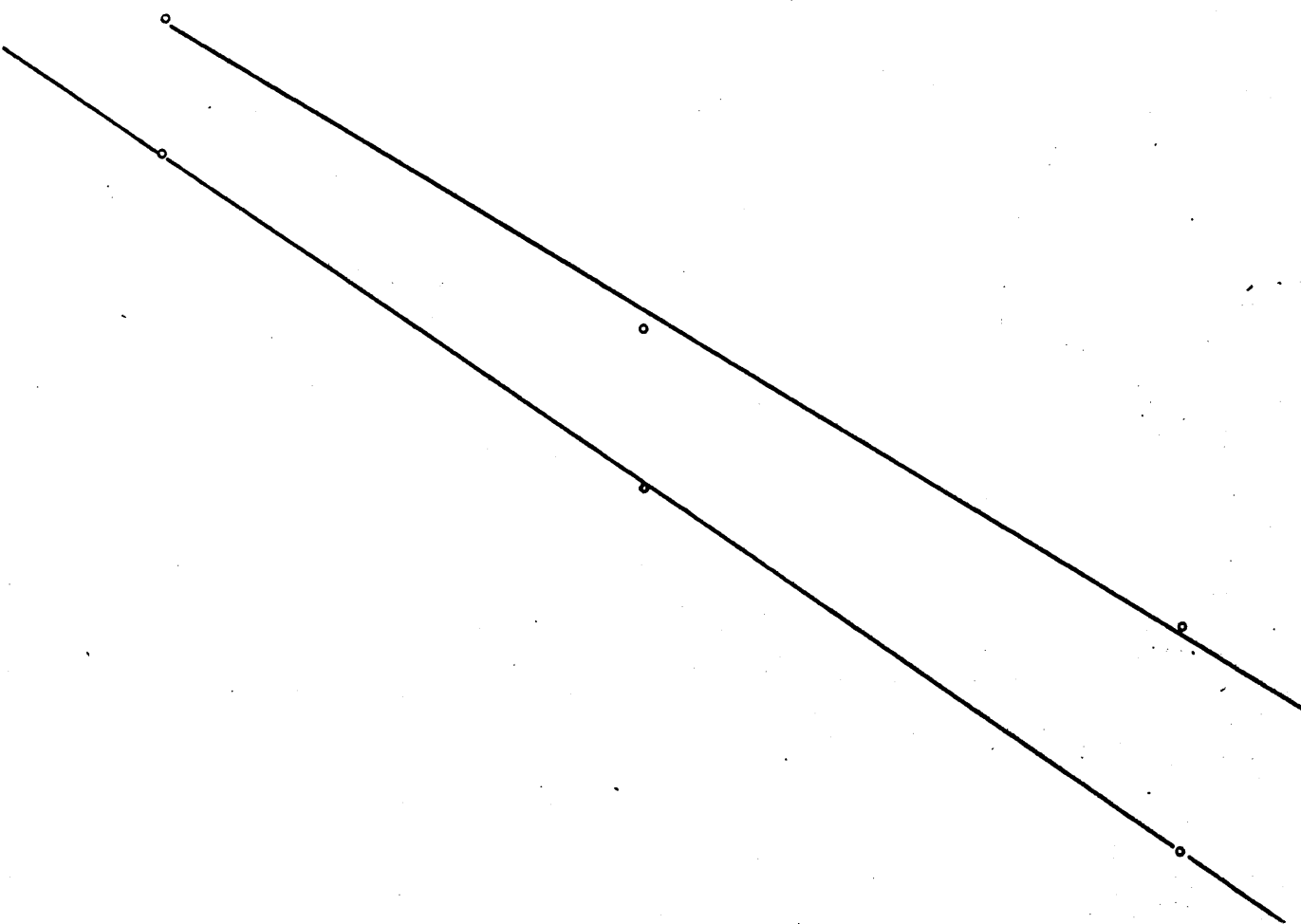
TABLA 36

Oxidación directa del etil-benceno

T, °C	T, °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^7$ seg ⁻¹	(HPEB) _{max} mol/l	(EB) mol/l	$\alpha/2$	(HPEB) ^{$\alpha/2$}	$\frac{(EB)}{(HPEB)^{\alpha/2}_{max}}$	$K_d = \frac{K(EB)}{(HPEB)^{\alpha/2}_{max}}$	ΔL
85	358	2,793	1,28	1,50	5,80	0,65	1,300	4,47	5,72	25,6
100	373	2,680	4,92	1,40	5,90	0,65	1,245	4,74	23,30	
115	388	2,580	17,13	1,35	5,95	0,65	1,215	4,90	84,00	
120	393	2,545	26,50	1,30	6,00	0,65	1,187	5,06	134,00	

$k_d 10^7 (\text{seg}^{-1})$

FIG. 38



$(1/T) \cdot 10^3 (^\circ\text{K}^{-1})$

2.56

2.58

2.60

2.64

2.68

2.72

tivación de formación del HPEB, $\Delta E = 24,15$ Kcal/mol.

Estos resultados comprueban y fundamentan el mecanismo supuesto para concentraciones elevadas de hidroperóxido.

6.3.2.2 Oxidación del isopropil-benceno

En las Tablas 5, 6, 7 y 8 y Figura 29 se encuentran los datos oportunos para poder evaluar K_d mediante {55}.

Los valores de K_d se resumen en la Tabla 37.

La representación de $\log K$ frente a la inversa de la temperatura absoluta, Figura 38, conduce también a una recta de cuya pendiente resulta $\Delta E = 21,3$ Kcal/mol (Tabla 37), valor ligeramente superior al encontrado para la energía de activación de formación del HPIP B $\Delta E = 19,8$ Kcal/mol.

Se comprueba de nuevo el mecanismo supuesto para concentraciones elevadas de hidroperóxido.

6.4 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON NAFTENATO DE COBALTO.

Supóngase, en principio, que la acción del catalizador se limita a activar la reacción de descomposición del hidroperóxido (37 a 46); para producir radicales libres que propagarían la cadena (reacciones {1} y {2}),

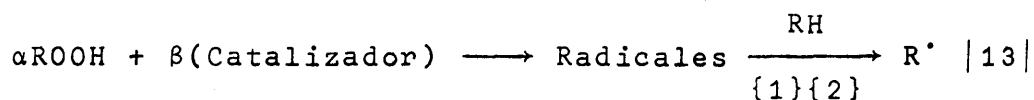


TABLA 37

Oxidación directa del Isopropil-benceno

T, °C	T, °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^{-1}$ seg	$(HPIP B)_{\max}$ mol/l	$\alpha/2$	$(HPIP B)^{\alpha/2}$	(IPB)	$K_d = \frac{(IPB)}{(HPIP B)^{\alpha/2}_{\max}}$	$K(IPB) = \frac{K(IPB)}{(HPIP B)^{\alpha/2}_{\max}}$	ΔE
85	358	2,793	7,14	2,550	0,7	1,925	1,897		13,52	21,3
100	373	2,680	20,40	3,350	0,7	1,820	2,110		43,00	
115	388	2,580	60,50	2,255	0,7	1,770	2,330		141,00	
120	393	2,545	84,00	2,200	0,7	1,742	2,290		192,50	

con velocidad de descomposición:

$$r_d = K'_d (ROOH)^\alpha (\text{Catalizador})^\beta \quad \{56\}$$

Si se tiene en cuenta que en los primeros instantes de la reacción la única fuente de radicales libres será la descomposición del hidroperóxido, activada por el catalizador, la velocidad de descomposición del hidroperóxido r_d y la velocidad de generación de radicales libres r_i deberían ser iguales:

$$r_d = r_i \quad \{57\}$$

La segunda hipótesis simplificativa sobre la longitud de la cadena no puede aceptarse en la oxidación catalizada, ya que es precisamente el catalizador el que acelera tanto la velocidad de formación como la de descomposición del hidroperóxido, alcanzándose rápidamente concentraciones elevadas tanto de hidroperóxido como de productos de descomposición del mismo; es decir, que la presencia del catalizador motiva el paso inmediato a la región de concentraciones elevadas de hidroperóxido, a la que resulta aplicable la ecuación {53} deducida para la misma. Ahora bien, teniendo en cuenta {56} y {57}, {53} se transforma en:

$$r = K'(RH)(ROOH)^{\alpha/2}(\text{Catalizador})^{\beta/2} - K'_d(ROOH)^\alpha(\text{Catalizador})^\beta \quad \{58\}$$

Por tanto, la velocidad neta de formación de hidroperóxidos, resulta ser función de la concentración del hidrocarburo, de la concentración del hidroperóxido y de la concentración del catalizador. No obstante, dado el orden de magnitud de la concentración del catalizador (3 a 5 mg/mol de hidrocarburo) y que las sales metálicas utilizadas como catalizadores (nafteatos, etc.) no son demasiado solubles, puede aceptarse que la concentración del catalizador en el medio reaccionante permane

cerá prácticamente constante, con lo que la ecuación 58 se simplifica a:

$$r = K''(RH)(ROOH)^{\alpha/2} - K''_d (ROOH)^{\alpha} \quad \{59\}$$

en la que las constantes K'' y K''_d engloban la actividad del catalizador. Así pues, resulta una expresión análoga a la {53}, pero con valores distintos para las constantes específicas efectivas para deformación y descomposición del hidroperóxido.

Todavía podría hacerse otra simplificación. Puesto que, aproximadamente, la concentración del hidrocarburo es de unas diez unidades molares y la del hidroperóxido de unas dos unidades molares, la variación relativa de concentración del hidroperóxido es mucho mayor que la correspondiente al hidrocarburo, es decir, que en primera aproximación podría suponerse constante la concentración del hidrocarburo, con lo que la ecuación {59} se reduciría a la

$$r = K''' (ROOH)^{\alpha/2} - K''_d (ROOH)^{\alpha} \quad \{60\}$$

englobando en la constante K''' la concentración aproximadamente constante del hidrocarburo.

Por otra parte, de los resultados para la oxidación directa del EB e IPB se deduce que los valores de α son mayores que 1 y crecientes con la temperatura, lo que equivale a decir que α tiende al valor 2, o sea, que la descomposición del hidroperóxido se aproxima a una reacción bimolecular.

En las Figuras 28 y 29, representación conjunta de los experimentos con EB e IPB, se observa que la elevación de la temperatura aumenta la velocidad de formación del hidroperóxido, con lo que en un tiempo más breve se llega a la región

de elevadas concentraciones de hidroperóxido; por consiguiente, no es realmente la temperatura la que determina que la descomposición del hidroperóxido tienda a producirse por una reacción bimolecular, sino que es la propia concentración alcanzada por el hidroperóxido la que determina la descomposición bimolecular del mismo. Teniendo en cuenta todas estas circunstancias, si se supone que en {60} $\alpha = 2$, se tendrá:

$$r = K''' (ROOH) - K''_d (ROOH)^2 \quad \{61\}$$

Así pues, transcurridos los primeros momentos de la reacción, en los que $K''_d (ROOH)^2$ sería despreciable frente a $K''' (ROOH)$, el crecimiento de $K''_d (ROOH)^2$ es mucho mayor que el correspondiente a $K''' (ROOH)$, por tanto, la velocidad neta irá decreciendo con la concentración del hidroperóxido y por tanto la curva representativa de la variación de la concentración del hidroperóxido con el tiempo tendrá una forma cóncava hacia el eje de los tiempos. Así pues, la curva representativa de la concentración de hidroperóxido frente al tiempo, en el proceso catalizado, equivaldría a la curva resultante de trasladar los ejes coordenados, al menos hasta el punto de inflexión de la curva representativa del proceso de oxidación directa de los hidricarburos. Pero hay que tener presente que la ecuación {61} solo representa el proceso aproximadamente. A temperaturas bajas, el valor de α será menor que 2 y por consiguiente el crecimiento de $K''_d (ROOH)^2$ no será tan rápido, por lo que las curvas concentración de hidroperóxido frente a tiempo se caracterizan por la variación muy suave de la pendiente. Esto quiere decir que r variará muy poco y por consiguiente en un gran tramo inicial de la curva $(ROOH)$ frente a t será prácticamente recta. Por otra parte, si la temperatura es más elevada, con más exactitud se cumplirá la ecuación {61}, es decir, que a temperaturas elevadas, el crecimiento del término $K''_d (ROOH)^2$ será muy rápido y por tanto la velocidad neta disminuirá rápidamente, y

la concentración alcanzada por el hidroperóxido será menor.

6.4.1 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-I)

Los datos sobre la oxidación del etil-benceno en presencia de naftenato de cobalto en el reactor (R-I) a distintas temperaturas se resumen en las Tablas 9, 10 y 11 y están representados en las Figuras 11, 12, 13 y 30. Las curvas de la Figura 30 son todas análogas, cóncavas hacia el eje de los tiempos y con un primer tramo de pendiente aproximadamente constante, o sea, la misma forma prevista para la oxidación catalizada con concentraciones de hidroperóxido menores a temperaturas crecientes. Así, a 115°C, el efecto positivo del catalizador que da compensado por el efecto negativo de la temperatura, en cuanto a las concentraciones de hidroperóxido se refiere, simultáneamente crece la concentración de los productos de descomposición del hidroperóxido.

6.4.2 Oxidación del isopropil-benceno en el reactor (R-I)

Los datos sobre la oxidación del isopropil-benceno en presencia de naftenato de cobalto en el reactor (R-I) a distintas temperaturas se resumen en las Tablas 12, 13 y 14 y están representados en las Figuras 14, 15, 16 y 31.

Las curvas de la Figura 31 son de la misma forma, cóncavas hacia el eje de los tiempos, con un primer tramo de pendiente aproximadamente constante, o sea, la misma prevista para la oxidación catalizada. Hasta los 100°C las curvas coinciden en su tramo inicial, del que se deduce una constante de velocidad de formación del hidroperóxido de isopropil-benceno, $K = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.seg. A 115°C el tramo recto inicial es ya distinto, mostrando concentraciones menores del hidroperóxido; la constante de velocidad de formación disminuye a $K = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.seg.

Así pues, al crecer la temperatura, lo hace también la descomposición del hidroperóxido y aumentan las concentraciones de los productos de descomposición: alcoholes, cetonas y ácidos.

6.4.3 Oxidación del etil-benceno en el reactor (R-II)

Los datos sobre la oxidación del EB en presencia de naftenado de cobalto en el reactor (R-II) a distintas temperaturas se encuentran en las Tablas 15, 16 y 17 y están representados en las Figuras 17, 18, 19 y 32. Las curvas de la Figura 32 son similares a las de la Figura 30 obtenidas en el reactor (R-I) y muestran también la disminución de concentración de HPEB al crecer la temperatura.

Si se comparan los resultados obtenidos con ambos reactores, Figura 39, se observa un ligero incremento de la concentración del HPEB en el reactor (R-I) respecto al (R-II). Así pues, el efecto del catalizador (no demasiado eficaz) está contrarrestado por el de la superficie, aumentando la descomposición del hidroperóxido de etil-benceno y apareciendo productos de su descomposición alcoholes, cetonas, ácidos, etc.

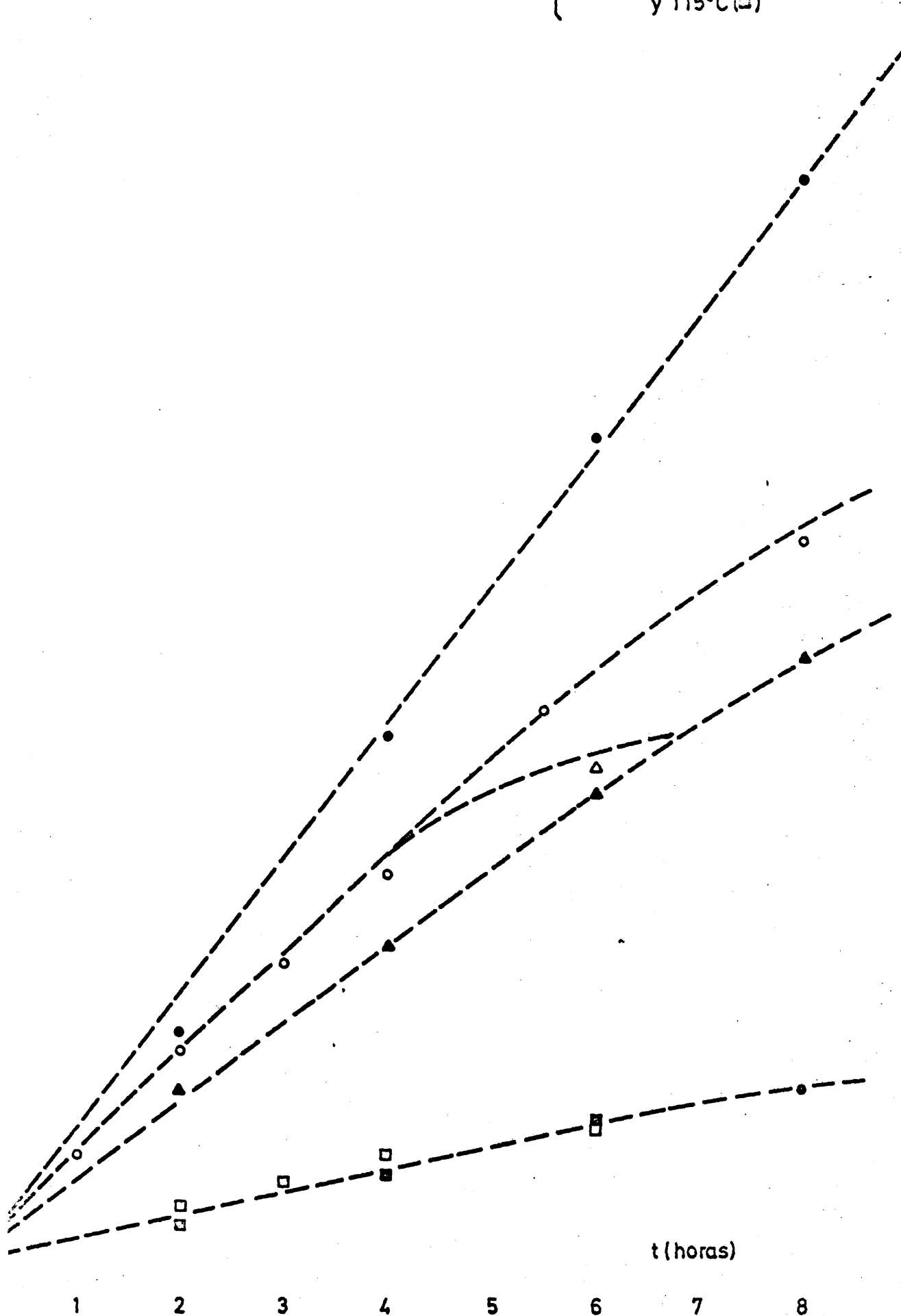
Resumiendo, tanto la oxidación del IPB, como la del etil-benceno, en presencia de naftenato de cobalto, se ajustan perfectamente a las previsiones teóricas.

6.4.4 Oxidación del isopropil-benceno en el reactor (R-II)

Los datos sobre la oxidación directa del isopropil-benceno en presencia de naftenato de cobalto a distintas temperaturas en el reactor (R-II) se encuentran en las Tablas 18, 19 y 20 y están representados en las Figuras 20, 21, 22 y 33.

OXID. EB CON NAF.CO EN

(R-I)...85°C (○), 100°C (Δ)
y 115°C (□)
(R-II)...85°C (●), 100°C (▲)
y 115°C (◻)



Las curvas de la Figura 33 son análogas a las de la Figura 31, correspondientes al reactor (R-I) y muestran también la disminución de concentración del hidroperóxido al aumentar la temperatura.

Si se comparan los resultados obtenidos con ambos reactores, Figura 40, se observa el aumento de la concentración del hidroperóxido de isopropil-benceno en el reactor (R-II) respecto al reactor (R-I). Es decir, que los efectos del catalizador y de la superficie se suman.

6.4.5 Oxidación del etil-benceno variando la relación del catalizador/l EB.

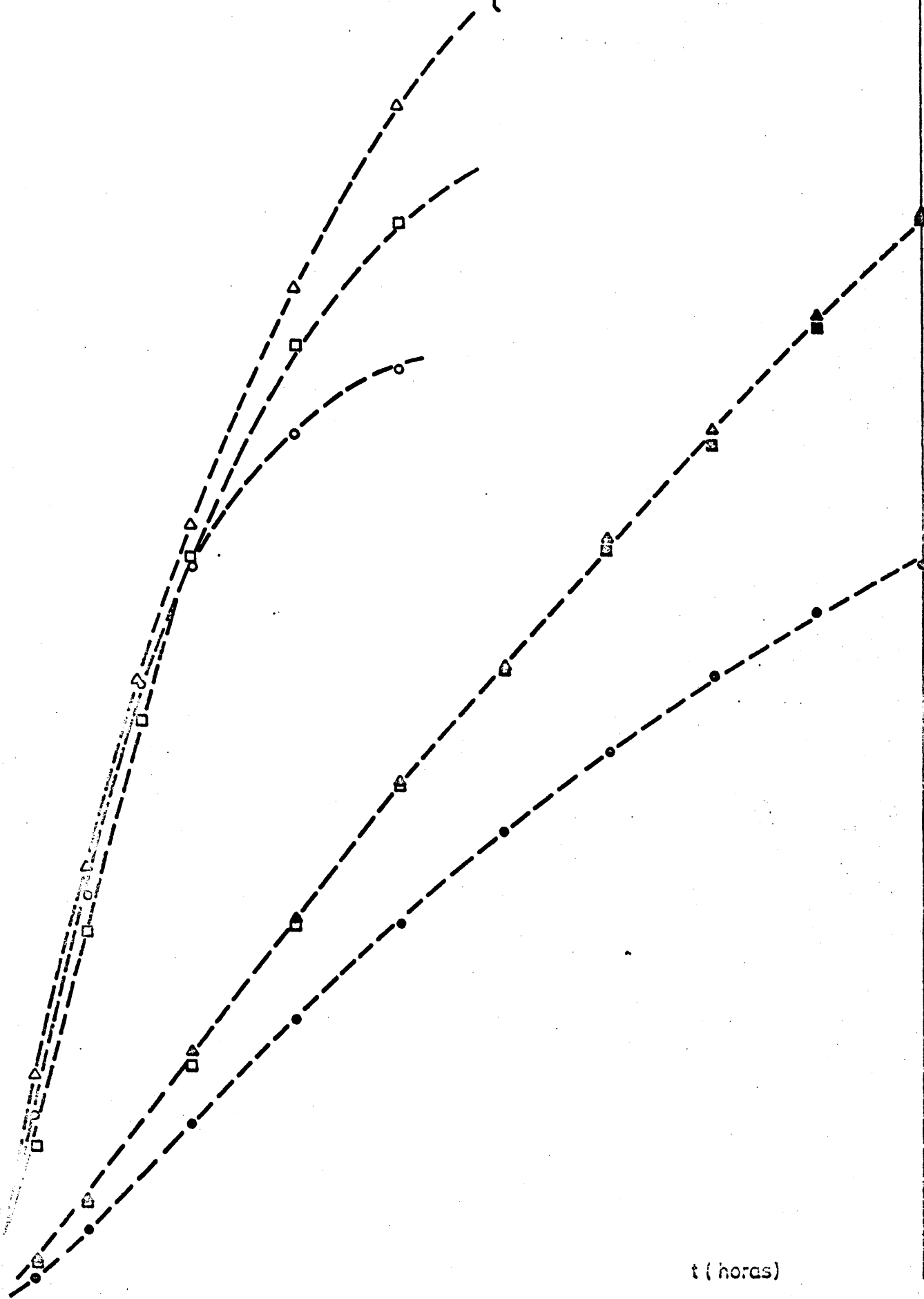
Los datos sobre la oxidación del etil-benceno a 100°C en el reactor (R-I), variando la relación catalizador/hidrocarburo, se encuentran en las Tablas 21, 16 y 22 y están representados en las Figuras 23, 18, 24 y 34.

En las curvas de la Figura 34 se aprecia que la concentración de hidroperóxido etil-benceno, para el mismo tiempo de reacción disminuye al aumentar la cantidad de catalizador.

Esto se explica por la acción catalítica positiva del ión cobalto en la reacción secundaria de formación de acetofenona (47), acción que se ve favorecida por el incremento de la temperatura.

OXID. IPB NAFCO

115°C (●).
REACTOR II: 85°C (Δ), 100°C (□),
115°C (○).



t (horas)

6.5 OXIDACION DE HIDROCARBUROS ARIL-ALIFATICOS CON OTROS CATALIZADORES

Se investigaron los procesos de oxidación de EB e IPB en presencia de estearatos de cobalto y de manganeso en el reactor R-II.

6.5.1 Oxidación del etil-benceno

Se investigó la oxidación del EB a 100°C en el reactor R-II con estearato de cobalto y estearato de manganeso, respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 23 y 24 y se representan en las Figuras 25 y 26 respectivamente.

Puede observarse que los resultados son análogos a los obtenidos con naftenato de cobalto.

6.5.2 Oxidación del isopropil-benceno

Se investigó la oxidación del IPB a 100°C en el reactor R-II con estearato de cobalto y estearato de manganeso. Los resultados obtenidos con el estearato de cobalto se resumen en la Tabla 25 y se representan en la Figura 27. La forma de la curva es análoga a la obtenida a la misma temperatura y en el mismo reactor, con naftenato de cobalto, alcanzándose en este caso concentraciones de HPIPb algo superiores.

Los resultados con el estearato de manganeso fueron negativos, pues la máxima concentración de HPIPb no llegó a 0,1 N e todo el tiempo que duró la reacción.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se ha establecido un sistema de reacciones en cadena que explica el mecanismo de formación de los hidroperóxidos en la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida.

2. Establecido el mecanismo de formación de los hidroperóxidos, se ha deducido una ecuación general de velocidad para la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida:

$$r = K_2(RH) \left[K_5 + \frac{2K_2K_4}{K_1} \frac{(RH)}{(O_2)} + K_3 \frac{K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} \right]^{-1/2} \cdot r_i^{1/2}$$

Esta ecuación es válida para cualquier presión parcial de oxígeno, es decir, comprende los dos casos particulares siguientes:

a) Presiones parciales de oxígeno bajas (menores de 200 mm Hg) en cuyo caso la ecuación indicada se reduce a

$$r = K_1 K_3^{-1/2} (O_2) r_i^{1/2}$$

b) Presiones parciales de oxígeno elevadas (mayores de 200 mm Hg), caso para el que la ecuación dada se convierte en:

$$r = K_2 \cdot K_5^{-1/2} (RH) r_i^{1/2}$$

3. Teniendo en cuenta la hipótesis de ramificación de la cadena de reacciones, se ha conseguido establecer una ecuación de velocidad válida para la oxidación directa de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida que comprende los dos casos particulares siguientes:

a) Concentraciones reducidas de hidroperóxido:

$$r = K(RH)(ROOH)^{a/2}$$

b) Concentraciones elevadas de hidroperóxido:

$$r = K(RH)(ROOH)^{a/2} - K_d(ROOH)^a$$

. En las ecuaciones de velocidad establecidas, se han podido calcular las constantes efectivas K de formación de los hidroperóxidos de etil-benceno e isopropil-benceno, así como sus energías de activación.

Por otro lado, también ha sido posible calcular aproximadamente las constantes efectivas de descomposición, K_d , de los hidroperóxidos de etil-benceno e isopropil-benceno, así como sus energías de activación.

5. Teniendo en cuenta la reacción de descomposición del hidroperóxido bajo la acción del catalizador, ha sido posible establecer una ecuación de velocidad para la formación de los

hidroperóxidos en el caso de la oxidación catalizada de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida:

$$r = K'(RH)(ROOH)^{\alpha/2}(\text{Catalizador})^{\beta/2} - K_d'(ROOH)^{\alpha}(\text{Catalizador})^{\beta}$$

que puede simplificarse en la forma:

$$r = K''(RH)(ROOH)^{\alpha/2} - K_d''(ROOH)^{\alpha}$$

con lo que puede considerarse la oxidación catalizada como caso particular de la oxidación directa con desaparición del período de inducción.

6. De los catalizadores utilizados, las sales de cobalto (naftenatos y estearatos) son catalizadores idóneos para la formación del hidroperóxido de isopropil-benceno, mientras que no lo son para la formación del hidroperóxido de etil-benceno por activar preferentemente la descomposición del mismo.

7. El aumento de la relación superficie/volumen afecta favorablemente a la formación del hidroperóxido en la oxidación catalizada del isopropil-benceno, mientras que es desfavorable para la oxidación del etil-benceno.

8. El aumento de la temperatura ejerce un efecto favorable en las oxidaciones directas de los hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida.

9. Se ha establecido el método de aislamiento de los hidroperóxidos de etil-benceno e isopropil-benceno como compuestos químicamente puros.

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

1. Estudiar la acción de los inhibidores en fase líquida tales como fenol, estireno, etc., que aunque en muy pequeñas concentraciones (menores que el 0,5%) suelen encontrarse en estos hidrocarburos etil-benceno e isopropil-benceno, dificultando la formación del hidroperóxido correspondiente.

2. Estudio de métodos químicos de eliminación de estos inhibidores, que económicamente resultasen más rentables, que una purificación excesiva del hidrocarburo, por destilación.

8. APENDICE

8.1 APARATOS. DETALLES Y ACCESORIOS

8.1.1 Termostato

Posee las características siguientes:

Intervalo de temperatura	50 - 200°C
Voltaje	200 vol A.C. 50 ciclos
Resistencias	250, 500, 1000 watts.
Precisión	$\pm 0,02^{\circ}\text{C}$
Capacidad máxima de bomba	12 l/min
Altura de presión máxima	2,5 m. de agua (a 1/4 de atm.)
Dimensiones:	

largo	155 mm.
ancho	90 mm.
alto	375 mm.
peso neto	3 Kg

8.1.2 Calibrado de los diafragmas medidores

El montaje de los medidores de cauda se esquematiza en la Figura 41.

La pérdida de carga producida por la estrangulación en el diafragma se mide en un manómetro diferencial, la presión post-diafragma en un manómetro de tubo abierto y la temperatura del fluido después del diafragma mediante un termómetro.

La aplicación del teorema de Bernouilli entre las secciones anterior y posterior del diafragma, conduce a la ecuación:

$$q = S_2 \cdot Y \cdot C \sqrt{\frac{2\alpha g \Delta h}{1 - \beta^4}} \quad \{A-1\}$$

En donde:

q = caudal volumétrico en (m^3/seg)

S_2 = Sección del diafragma en (m^2)

Y = Factor de expansión del fluido

C = Coeficiente de descarga (caudal/caudal teórico)

α = Relación entre las velocidades media y eficaz del fluido

g = Aceleración de la gravedad

Δh = diferencia de alturas entre tubos verticales abiertos

β = Razón entre las secciones del diafragma y de la conducción.

Al tratarse de un diafragma dado y operar siempre en condiciones turbulentas, se tendrá:

S_2 = constante y por consiguiente, β = constante.

Y = constante

$$Re > 30.000 \longrightarrow C = \text{constante} \quad y \quad \alpha = 1$$

$$g = \text{constante}$$

Con lo cual la ecuación anterior se simplifica a:

$$q = K_1 \sqrt{\Delta h} \quad \{A-2\}$$

que relaciona el caudal volumétrico con la diferencia de alturas de columna entre dos tubos verticales situados antes y después del diafragma. Como

$$P_1 - P_2 = \Delta p = \Delta h_m (\rho_m - \rho_f) \quad \{A-3\}$$

se tendrá:

$$\Delta h = \frac{\Delta p}{\rho_f} = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_f} - 1 \right) \quad \{A-4\}$$

siendo ρ_m la densidad del fluido manométrico y ρ_f la del fluido que circula. Tratándose de un gas $\rho_m \approx 10^3 \rho_f$, por lo que puede desprejarse el término (-1) frente a (ρ_m/ρ_f) . Además, se puede considerar que la densidad del líquido manométrico es prácticamente constante, ya que se encuentra a la temperatura ambiente cuyas posibles variaciones afectan a dicha densidad en 1 por 1000. Por otro lado, considerando que el gas se comporta como ideal si se introduce su densidad deducida de la ecuación de los gases perfectos y se tiene en cuenta que R es constante, de $\{A-2\}$ y $\{A-4\}$ se deduce:

$$q = K_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{PM/T}} \quad \{A-5\}$$

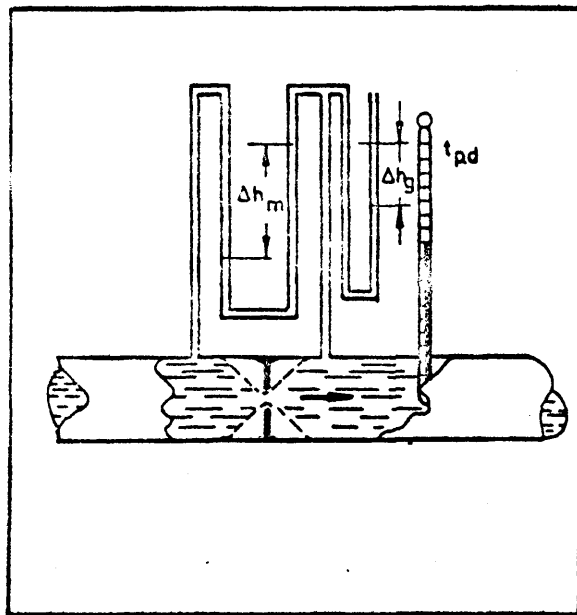


FIG. 41

siendo P la presión absoluta; T la temperatura absoluta (ambas medidas después del diafragma) y M el peso molecular del fluido que circula.

Por tanto de {A-5}

$$q \sqrt{PM/T} = K \sqrt{\Delta h_m} \quad \{A-6\}$$

o lo que es lo mismo,

$$\log \left[q \sqrt{PM/T} \right] = \log K + \frac{1}{2} \left[\log \Delta h_m \right] \quad \{A-7\}$$

Se calibraron los diafragmas, midiendo los caudales de gas que los atravesaban por el método de la burbuja, asícomo las temperaturas y presiones del gas después del diafragma y la diferencia de niveles del líquido manométrico en el manómetro diferencial y efectuando la representación $q\sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m en papel doble logarítmico, resultando de acuerdo con la ecuación {A-7}, rectas.

Los resultados de los distintos calibrados se resumen en las Tablas 38 a 43 y han sido representados en la Figura 42.

La utilización de las rectas de calibrado es inmediata: Para cada valor de Δh_m , la recta indica $q\sqrt{PM/T}$ y conocidos P y T se despeja q, caudal volumétrico en dichas condiciones de presión y temperatura.

TABLA 38

Diafragma n° 1 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 703,45 \text{ mm Hg}$ $M = 32 \text{ gr/mol}$

Experiencia n°	Δh_m mmH ₂ O	Δh_m cm H ₂ O	T_{pd} °K	P_{pd} mm Hg	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
----------------	------------------------------------	-------------------------------------	----------------	-------------------	---------------------

1	50	5,0	291,5	703,45	1,553
2	100	10,0	291,5	703,45	1,553
3	115	15,0	291,5	703,45	1,553
4	203	20,3	291,5	703,45	1,553
5	253	25,3	291,5	703,45	1,553
6	303	30,3	291,5	703,45	1,553

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc.	θ seg	Q_{pd} cc/seg	Q_{pd} l/hr	$Q_{pd} \sqrt{(PM/T)_{pd}}$ l/hr(mmHg/°K) ^{1/2}
----------------------	----------	-----------------	--------------------	------------------	---

8,787	50	30,32	1,649	5,936	52,159
8,787	50	20,12	2,485	8,946	89,460
8,787	50	16,00	3,125	11,250	98,853
8,787	50	13,60	3,676	13,233	116,278
8,787	50	12,08	4,139	14,900	130,926
8,787	50	10,92	4,578	16,480	144,809

TABLA 39

Diafragma n° 2 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 705,4 \text{ mm Hg}$ $M = 32$

Experiencia n°	Δh_m mmH ₂ O	Δh_m cm H ₂ O	P_{pd} mm Hg	T_{pd} °K	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
1	50	5	705,4	295	1,54
2	100	10	705,4	295	1,54
3	150	15	705,4	295	1,54
4	200	20	705,4	295	1,54
5	250	25	705,4	295	1,54
6	300	30	705,4	295	1,54

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc.	θ seg	Q_{pd} cc/seg	Q_{pd} l/hr	$Q_{pd}\sqrt{(PM/T)_{pd}}$ 1/hr(mmHg/°K) ^{1/2}
8,74	50	41,72	1,198	4,312	37,686
8,74	50	26,20	1,908	6,868	60,026
8,74	50	20,90	2,392	8,457	73,981
8,74	50	17,70	2,824	10,166	88,850
8,74	50	15,44	3,238	11,656	101,873
8,74	50	13,76	3,633	13,078	114,301

TABLA 40

Diafragma n° 3 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 705,4 \text{ mm Hg}$ $M = 32,$

Experimento n°	Δh_m mmH ₂ O	Δh_m cm H ₂ O	T_{pd} °K	P_{pd} mmHg	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
1	55	5,5	295	705,4	1,54
2	105	10,5	295	705,4	1,54
3	155	15,5	295	705,4	1,54
4	205	20,5	295	705,4	1,54
5	255	25,5	295	705,4	1,54
6	303	30,3	295	705,4	1,54

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc.	θ seg.	Q_{pd} cc/seg	Q_{pd} l/hr.	$Q_{pd} \sqrt{(PM/T)_{pd}}$ l/hr (mmHg/°K) ^{1/2}
8,748	50	55,00	0,909	3,272	28,627
8,748	50	36,48	1,370	4,932	43,142
8,748	50	29,12	1,717	6,181	54,071
8,748	50	24,72	2,022	7,279	63,676
8,748	50	21,80	2,293	8,254	72,206
8,748	50	19,88	2,515	9,054	79,202

TABLA 41

Diafragma n° 4 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 703,45 \text{ mm Hg}$ $M = 32$

Experimento	Δh_m mm H_2O	Δh_m cm H_2O	T_{pd} $^{\circ}\text{K}$	P_{pd} mm Hg	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
1	53	5,3	291,5	703,45	1,553
2	100	10,0	291,5	703,45	1,553
3	152	15,2	291,5	703,45	1,553
4	201	20,1	291,5	703,45	1,553
5	250	25,0	291,5	703,45	1,553
6	301	30,1	291,5	703,45	1,553

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc	θ seg	Q_{pd} cc/seg	Q_{pd} l/hr	$Q_{pd}\sqrt{(PM/T)_{pd}}$ l/hr(mmHg/ $^{\circ}\text{K}$) $^{1/2}$
8,787	50	23,24	2,151	7,743	67,037
8,787	50	15,48	3,229	11,624	102,140
8,787	50	12,36	4,045	14,562	127,956
8,787	50	10,48	4,770	17,172	150,890
8,787	50	9,44	5,296	19,065	167,524
8,787	50	8,52	5,868	21,124	185,616

TABLA 42

Diafragma n° 5 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 705,4 \text{ mm Hg}$ $M = 32$

Experimento	Δh_m mm H_2O	Δh_m cm H_2O	T_{pd} $^{\circ}\text{K}$	P_{pd} mm Hg	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
1	50	5	295	705,4	1,54
2	100	10	295	705,4	1,54
3	150	15	295	705,4	1,54
4	200	20	295	705,4	1,54
5	249	24,9	295	705,4	1,54
6	300	30,0	295	705,4	1,54

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc.	θ seg	Q_{pd} cc/seg	Q_{pd} l/hr	$Q_{pd}\sqrt{(PM/T)_{pd}}$ l/hr (mmHg/ $^{\circ}\text{K}$) ^{1/2}
8,748	50	19,00	2,631	9,406	82,283
8,748	50	13,00	3,846	13,845	121,116
8,748	50	10,12	4,940	17,784	155,574
8,748	50	9,00	8,555	19,998	174,942
8,748	50	7,88	6,345	22,842	199,821
8,748	50	7,08	7,062	25,423	228,400

TABLA 43

Diafragma n° 6 $t = 22^{\circ}\text{C}$ $P_{pd} = 705,4 \text{ mm Hg}$ $M = 32$

Experi- men- to	N°	Δh_m mmH ₂ O	Δh_m cmH ₂ O	T_{pd} °K	P_{pd} mm Hg	$\sqrt{(P/T)_{pd}}$
1		53	5,3	295	705,4	1,540
2		103	10,3	295	705,4	1,540
3		153	15,3	295	705,4	1,540
4		203	20,3	295	705,4	1,540
5		253	25,3	295	705,4	1,540
6		301	30,1	295	705,4	1,540

$\sqrt{(PM/T)_{pd}}$	V cc.	θ seg	Q_{pd} cc/seg	P_{pd} l/hr	$Q_{pd}/\sqrt{(PM/T)_{pd}}$ l/hr(mmHg/°K)
8,749	50	12,04	4,152	14,947	130,756
8,749	50	8,84	5,656	20,361	178,118
8,749	50	6,88	7,267	26,161	228,856
8,749	50	5,88	8,503	30,610	267,762
8,749	50	5,20	9,615	34,614	302,800
8,749	50	4,64	10,775	38,790	339,335

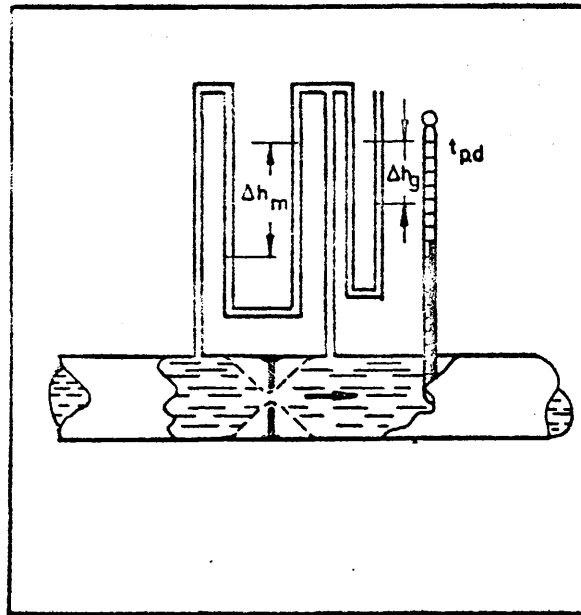
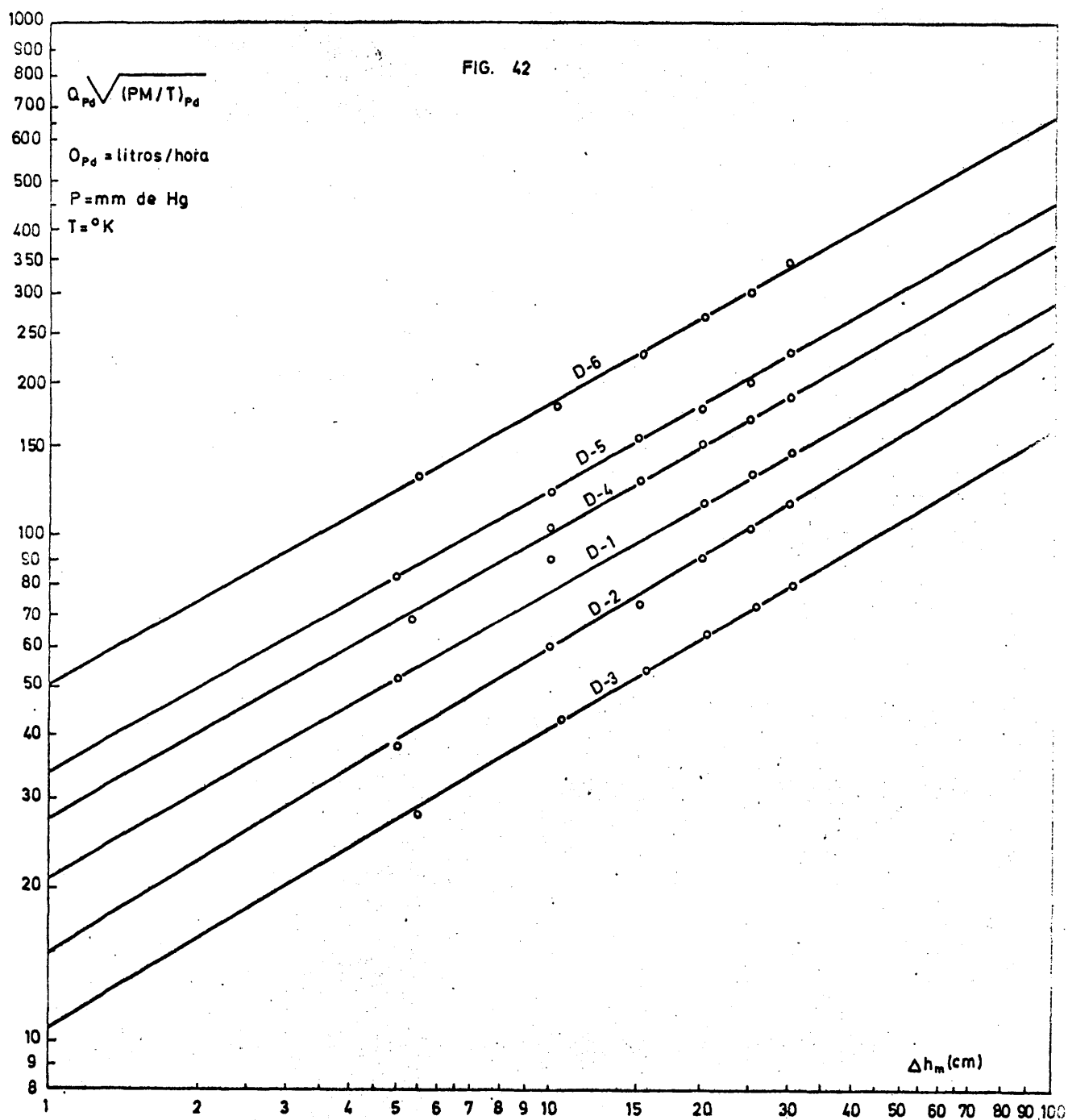


FIG. 41

FIG. 42



8.1.3 Manómetros.

Las medidas de presión se realizaron mediante tubos manométricos de vidrio. Como líquido manométrico se utilizó mercurio en los de rama abierta (presiones post-diafragma) y agua coloreada con fluoresceína en los diferenciales.

8.1.4 Válvulas

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño especial de nuestro laboratorio. Su eje está formado por dos ros-
cas, de tal forma que al girar el eje su avance es la diferen-
cia de pasos de rosca, $7/10$ y $8/10$, es decir $1/10$ de mm. De es-
ta forma se regulan caudales pequeños con gran precisión.

8.1.5 Aparato utilizado en el análisis del hidroperóxido

El aparato consta en esencia de un matraz de reacción con agitación magnética exterior y con tres bocas, cada una de las cuales tiene las siguientes funciones:

a) Boca central esmerilada para la colocación de un refri-
gerante de reflujo con cabeza colectora de gases.

b) Boca lateral izquierda, para la entrada de gas inerte
por medio de burbujeador.

c) Boca lateral derecha para la colocación de la bureta de
valoración.

El aparato está representado en la Figura 43.

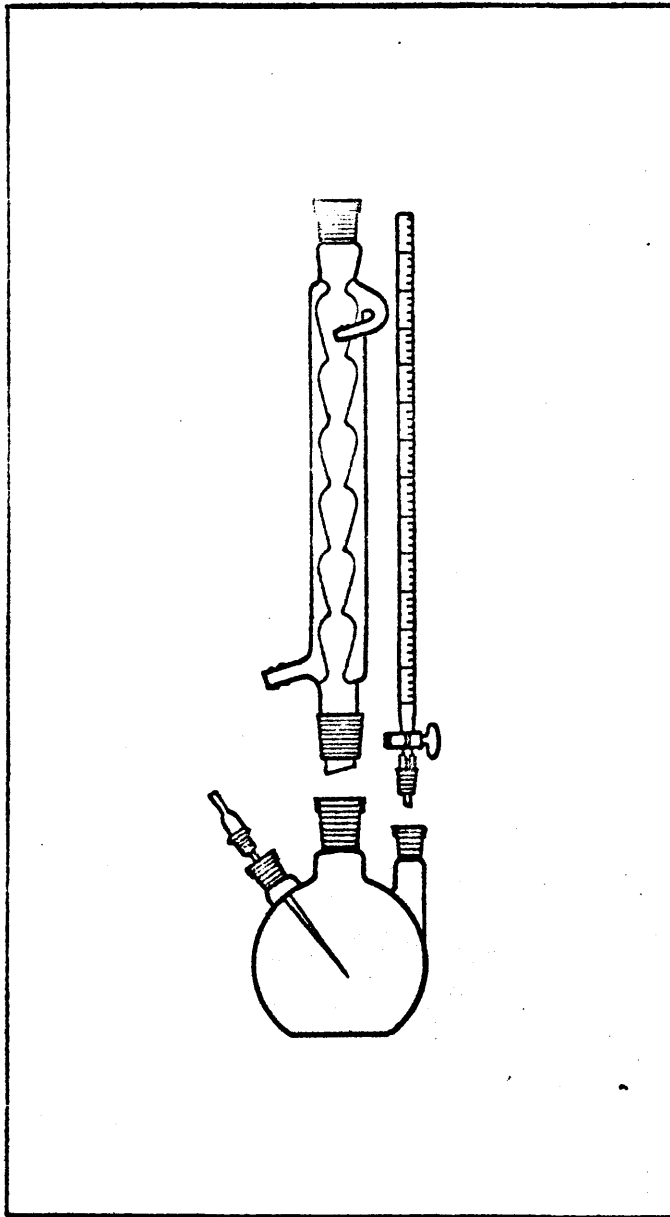


FIG. 43

El sistema de flujo de gas inerte está constituido por:

a) Botella de anhídrido carbónico, con manoreductor, que proporciona el caudal necesario para barrer el oxígeno del matraz de análisis, proporcionando la atmósfera inerte necesaria en la valoración.

b) Sistema de regulación y medida del flujo del anhídrido carbónico. La regulación se consigue con una válvula de aguja y la medida del caudal mediante el oportuno diafragma.

c) Boquilla burbujeadora de gas inerte, acoplada al matraz de reacción.

8.2 AUTOXIDACION. CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE FORMACION DEL HIDROPEROXIDO.

La ecuación:

$$r = K(RH)(ROOH)^{\alpha/2} \quad \{41\}$$

convenientemente transformada, conduce a:

$$\frac{r}{(RH)} = K(ROOH)^{\alpha/2} \quad \therefore$$

$$\frac{r}{(RH)} \cdot \frac{10^4}{10^4} = \frac{K}{10^{\alpha/2}} \left[(ROOH) \cdot 10 \right]^{\alpha/2} \quad \therefore$$

$$\frac{r}{(RH)} \cdot 10^4 = \left(\frac{K \cdot 10^4}{10^{\alpha/2}} \right) \left[(ROOH) 10 \right]^{\alpha/2} \quad \{A-8\}$$

o bien,

$$\log \left(\frac{r}{(RH)} \cdot 10^4 \right) = \log \left(\frac{K \cdot 10^4}{10^{\alpha/2}} \right) + \frac{\alpha}{2} \log \left[(ROOH)10 \right]^{\alpha/2} \quad \{A-9\}$$

$$\text{para } (ROOH) = 10^{-1} \longrightarrow (ROOH)10 = 10^{-1} \cdot 10 = 1 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \log (ROOH)10 = \log 1 = 0$$

es decir, la ordenada en el origen:

$$\log \left(\frac{r}{(RH)} \cdot 10^4 \right) = \log \left(\frac{K \cdot 10^4}{10^{\alpha/2}} \right) \quad . \quad .$$

$$(\text{ordenada en el origen}) = \frac{K \cdot 10^4}{10^{\alpha/2}} \quad . \quad .$$

$$K = \frac{(\text{ordenada en el origen})10^{\alpha/2}}{10^4} \quad \{A-10\}$$

La ecuación {A-10} da los valores de K para cada ordenada en el origen.

La ordenada en el origen representa la ordenada de la recta {A-9} para valor de su abscisa $(ROOH) = 10^{-1} = 0,1$.

8.3 CANTIDADES DE CATALIZADOR UTILIZADAS

La escasa solubilidad de los estearatos de cobalto y de manganeso en etil-benceno e isopropil-benceno, motivó las pequeñas cantidades de catalizador utilizadas, que siempre fueron 3 mg de estearato de cobalto (o Mn)/mol de hidrocarburo a oxidar.

Los cálculos para conseguir esta razón fueron:

Para el caso del isopropil-benceno:

1. *Estearato de cobalto*: 3 mg/mol. - [?] Peso molecular = 624,94

$$(\text{IPB})_{\text{puro}} = 7,18 \text{ molar}$$

3 mg de estearato de cobalto/mol de IPB (7,18 mol IPB/l IPB) =
= 21,54 mg de estearato de cobalto/l de IPB = 0,02154 gr de
estearato de cobalto/l de IPB.

2. *Estearato de manganeso*: Peso molecular = 620,94

$$\frac{0,02514 \text{ gr de estearato de cobalto/l de IPB}}{624,94 \text{ gr de estearato de cobalto/mol}} =$$

$$= 3,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol de estearato de cobalto/l de IPB}$$

por cada mol de estearato de cobalto usado, usaremos otro mol de estearato de manganeso para que exista equivalencia en las comparaciones de los resultados, es decir, tendremos:

$3,44 \cdot 10^{-5}$ mol de estereato de manganeso/l de IPB . .

. . $3,44 \cdot 10^{-5} \cdot 620,94$ gr estereato de manganeso/l de IPB =

= 0,02140 gr de estereato de manganeso/l de IPB

Para el caso del etil-benceno

1. *Estearato de cobalto:*

$(EB)_{\text{puro}} = 8,19$ molar

3 mg de estearato de cobalto/mol de EB ($8,19$ mol de EB/l EB)=

= 0,02457 gr de estearato de cobalto/l de EB.

2. *Estearato de manganeso:*

Cálculo análogo al caso del IPB.

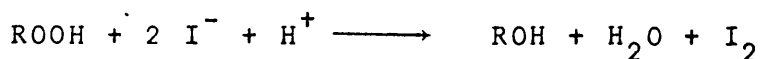
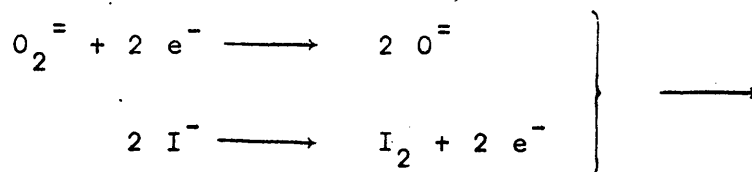
$| (0,02457 \text{ gr de estearato de cobalto/l de EB}) (620,94 \text{ gr de estearato de manganeso/mol}) | / (624,94 \text{ gr de estearato de cobalto/mol}) . = 0,0244 \text{ gr de estearato de manganeso/l de EB.}$

8.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

8.4.1 Análisis yodométrico. Distintas formas de expresión de la concentración del hidroperóxido.

En un erlenmeyer de 250 ml de capacidad se introducen 40 ml de alcohol isopropílico seco, 2 ml de ácido acético glacial y la muestra a analizar (de 1 a 5 ml dependiendo de la concentración del hidroperóxido). Se calienta a reflujo y se añaden 10 ml de disolución saturada de yoduro sódico en alcohol isopropílico, a la temperatura ambiente. Se refluje durante 5 minutos y se añaden 5 ml de agua destilada. A continuación el yodo liberado se valora con disolución de tiosulfato 0,1 N.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

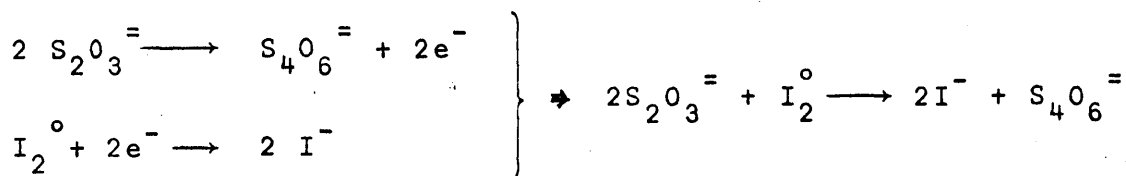


Peso equivalente del hidroperóxido: $\text{ROOH}/2$

Peso equivalente del yoduro: $2\text{I}^-/2 = \text{I}^-$

Peso equivalente del yodo: $\text{I}_2/2$

Al valorar el yodo producido con solución normalizada de tiosulfato sódico, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por tanto,

Equivalentes de tiosulfato = Equivalentes de I_2° producido = Equivalentes de hidróperóxido gastado.

Si designamos por $V_{\text{S}_2\text{O}_3}$ = como el volumen de tiosulfato 0,1 normal consumido por cada mililitro de muestra de reacción y N a la normalidad del hidróperóxido en la muestra, tenemos:

$$(V_{\text{S}_2\text{O}_3})(0,1) = 1 \text{ N} \dots \text{N} = (V_{\text{S}_2\text{O}_3})(10^{-1})$$

y teniendo en cuenta la relación:

$$\text{Normalidad} = \text{Molaridad} \cdot \text{valencia} \dots$$

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{normalidad}}{\text{valencia}}$$

por tanto, para el hidróperóxido

$$\text{M} = \text{Molaridad} = \frac{(V_{\text{S}_2\text{O}_3})(10^{-1})}{2} = \frac{\text{N}}{2}$$

Si se representa por E al equivalente del hidróperóxido tendremos:

$$(V_{\text{S}_2\text{O}_3})(10^{-3} \text{ l de tiosulfato})(10^{-1}(\text{Equiv.})(\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv})/1) =$$

$$= (V_{S_2O_3}) (10^{-4}) \text{ equivalentes de hidroperóxido.}$$

$$(V_{S_2O_3}) (10^{-4}) (\text{equiv. hidrop.}) \left(\frac{\text{equiv.gr.hidrop.}}{\text{equiv.hidro.}} \right) =$$

$$= (V_{S_2O_3}) (E) (10^{-4}) \text{ equiv. gr. hidrop.}$$

puestos que estos equivalentes gramos de hidroperóxido están contenidos en un 1 mililitro de muestra:

$$V_{S_2O_3} = (E)(10^{-4}) (\text{gr.hidrop./ml muestra})(100/100) =$$

$$= \frac{(V_{S_2O_3})(E)10^{-4}}{(100 \text{ ml muestra})} = (V_{S_2O_3}) (E)10^{-4} = (\% \text{ de hidroperóxido})$$

Por consiguiente, para el hidroperóxido de etil-benceno:

$$1) N = (V_{S_2O_3})10^{-1}$$

$$2) M = N/2$$

$$3) \%EBHP = (V_{S_2O_3})(E)10^{-2} = (V_{S_2O_3})(69,0)10^{-2} =$$

$$= 0,690 (V_{S_2O_3})$$

siendo $(E) = 138/2 = 69,0 \text{ gr/equiv.}$

peso molecular del EBHP = $8 \text{ C} + 10 \text{ H} + 20 = 138$

Para el isopropil-benceno hidroperóxido:

$$1) N = (V_{S_2O_3})10^{-1}$$

$$2) M = N/2$$

$$3) (\% \text{ IPBHP}) = (0,76)(V_{S_2O_3})$$

en efecto,

$$\text{peso molecular del IPBHP} = 9 \text{ C} + 12 \text{ H} + 20 = 152$$

$$(E) = 152/2 = 76$$

8.4.2 Análisis espectrofotométrico

8.4.2.1 Generalidades sobre la espectrofotometría infrarroja.

Se ha utilizado la espectrofotometría de infrarrojo para el análisis de los productos resultantes de la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida.

Los espectros infrarrojos se deben a cambios originados en la energía de vibración-rotación de las moléculas. Cuando una molécula se ilumina con radiación infrarroja, las vibraciones moleculares que dan lugar a una variación en el momento dipolar de la molécula, absorben toda o parte de la radiación incidente, cuya frecuencia coincide con la vibración.

Si a un conjunto de moléculas de una muestra de sustancia se las irradia con una serie de haces infrarrojos monocromáticos y se registra el porcentaje de radiación transmitida en función de la longitud de onda, se obtiene el espectro infrarrojo.

Las vibraciones moleculares son muy complicadas y una molécula poliatómica puede tener infinito numero de vibraciones diferentes, pero de todas las posibles, solo hay unas pocas que sean independientes, pudiéndose obtener todas las demás por combinación de éstas. A estas vibraciones independientes se las llama normales o fundamentales.

En una molécula diatómica solo es posible una vibración, la normal, en la que dos átomos se separan y acercan periódicamente. La frecuencia se puede calcular, suponiéndola armónica por la ecuación del oscilador lineal armónico:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

donde $\tilde{\nu}$ = frecuencia de vibración en seg^{-1} , K = cte. de fuerza de enlace en dinas/cm. y μ = masa reducida. Por tanto la frecuencia de vibración crece al aumentar la constante de fuerza del enlace y disminuye al aumentar la masa de cualquiera de los átomos vibrantes.

En el caso de moléculas poliatómicas formadas por n átomos se puede calcular el número de vibraciones normales teniendo en cuenta el principio de conservación de los grados de libertad de traslación, rotación y vibración, con lo que resultan $3n-6$ vibraciones normales ($3n-5$ si la molécula es lineal y $3n-7$ si tiene libre rotación alrededor de uno de los enlaces).

La forma de una vibración normal indica la dirección y amplitud relativa de los átomos que componen la molécula. Si las vibraciones son fundamentalmente de tensión de los enlaces, pueden ser de dos clases: tensión simétrica, cuando los dos enlaces se acortan en fase y tensión antisimétrica, cuando un enlace se tensa y el otro se acorta. Hay otra clase de vibraciones, de deformación del ángulo formado por los enlaces de la molécula; suele llamarse vibración de flexión o tijera.

A continuación pasamos a estudiar la aplicación del análisis infrarrojo a la determinación de los compuestos formados en la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida.

8.4.2.2 Análisis cualitativo de los productos resultantes de la oxidación

El análisis por espectroscopía infrarroja ocupa en la actualidad un lugar destacado dentro de la moderna industria química. Esto es debido al creciente desarrollo de las técnicas experimentales de la espectrometría infrarroja. El espectro infrarrojo de un compuesto químico es una característica única de la molécula que, en general, se conserva al mezclarse con otros compuestos. Si no existe interacción molecular intensa, el espectro infrarrojo de una mezcla de compuestos es la superposición de los espectros de los componentes puros, dependiendo la intensidad de las bandas de la concentración de cada uno de ellos. Por esto, la comparación del espectro de una mezcla problema con los de un catálogo de compuestos puros permite la determinación de todos sus componentes.

Para hacer posible esta comparación es necesario, en primer lugar, reducir al mínimo el número de componentes posibles de la mezcla que se va a analizar; para esto hay que te-

ner en cuenta las frecuencias características de los diversos grupos atómicos.

Al comparar el espectro problema con los de los posibles componentes, conviene identificar las bandas más interesantes teniendo en cuenta muy especialmente su intensidad relativa. Así, si uno de los posibles componentes tiene dos bandas fuertes de intensidad parecida y en el espectro de la muestra solo aparece una de ellas, puede destacarse con seguridad esta posibilidad; si por el contrario, aparecen las dos bandas, pero una es débil y la otra intensa, es preciso buscar otro componente que presente absorción en la zona de esta última. Para saber con seguridad que compuesto está presente en la mezcla, hay que cerciorarse de que todas las bandas están presentes en el espectro problema.

Siguiendo todas estas reglas hemos analizado cualitativamente las muestras obtenidas sucesivamente en las oxidaciones de etil-benceno e isopropil-benceno y los resultados a los que hemos llegado se expresan a continuación:

1) Aplicación a la oxidación del etil-benceno.

En la oxidación del etil-benceno se produce como primer producto estable el hidroperóxido y como consecuencia de la descomposición del mismo el metil-fenil carbinol, la acetofenona y ácidos.

Del estudio comparado de todos los espectros obtenidos para las distintas muestras analizadas correspondientes a las oxidaciones llevadas a cabo con etil-benceno, podemos observar una gran semejanza en cuanto a la situación de las bandas. Por tanto podemos utilizar cualquiera de estos espectros para hacer el estudio cualitativo de los productos resultantes de estas oxidaciones.

En el intervalo correspondiente a $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 44), se observa la aparición de una banda fuerte y ancha que por su situación corresponde al grupo OH, según las tablas de correlación que sirven de base para cualquier análisis cualitativo. De lo que deducimos que posiblemente corresponde a los grupos OH del metil-fenil carbinol y de los ácidos.

Hasta los 1700 cm^{-1} no se observa ninguna banda característica sobre el espectro. En la zona correspondiente a $1750 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ se observa la aparición de una banda fuerte característica de un grupo cetona aromático, por lo que podemos pensar que corresponde a la acetofenona (esto se pudo comprobar por comparación con el espectro correspondiente a la acetofenona pura que presenta una banda característica precisamente en esta zona). En la zona que comprende desde $1350 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ se aprecia un gran solapamiento de bandas, lo que está justificado por la interferencia de las bandas de alcoholes y cetonas en esta región del espectro.

Desde los $1150 - 1050 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la zona de alcoholes secundarios aromáticos, aparece una banda que evidentemente pertenece al metilfenil carbinol (tal como se pudo comprobar por comparación con el espectro del metil-fenil carbinol puro).

Por último, se observa una banda muy fuerte alrededor de los $870 - 800 \text{ cm}^{-1}$ que de acuerdo con la bibliografía pertenece al grupo -OOH y que debería corresponder a la banda característica del etil-benceno hidroperóxido.

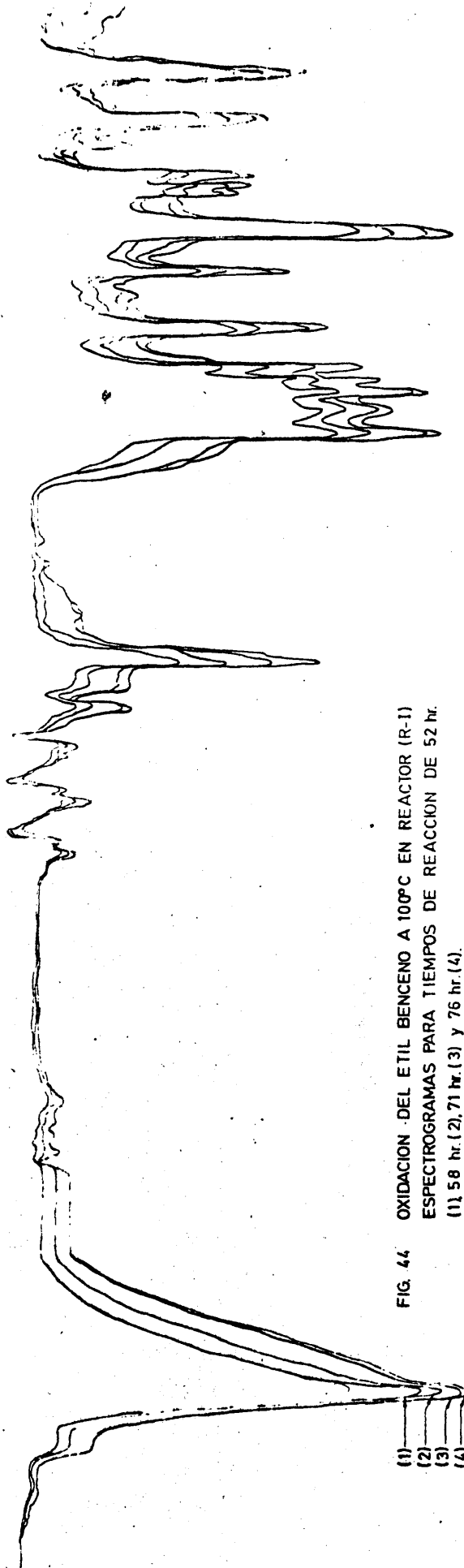


FIG. 44 OXIDACION DEL ETIL BENCENO A 100°C EN REACTOR (R-1)
ESPECTROGRAMAS PARA TIEMPOS DE REACCION DE 52 hr.
(1), 58 hr (2), 71 hr (3) y 76 hr (4).

ii) Aplicación a la oxidación del isopropil-benceno

En la oxidación del IPB se producen una serie de productos: IPBHP, acetofenona, fenil-dimetil carbinol, fenol..etc. como principales productos.

Análogamente a como hicimos para el estudio del EB, tomaremos uno de los espectros para realizar el estudio cualitativo, ya que todos ellos presentan la misma forma en cuanto a la distribución de las bandas.

En el intervalo correspondiente a $3650 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, zona que corresponde (ver Figura 45) a la vibración de tensión del enlace O-H, aparece una banda fuerte y ancha, por lo que deducimos que corresponde a los grupos OH del fenil-dimetil carbinol, del fenol y de los posibles ácidos.

Entre $1750 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ se observa una banda pequeña que corresponde a las cetonas aromáticas y que puede identificar la acetofenona.

Entre 1400 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} se observa un gran solapamiento de bandas, justificadas por la interferencia de bandas de alcohol y cetonas en esta región.

Entre 1200 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} aparece una banda fuerte bien caracterizada por pertenecer esta zona a los alcoholes aromáticos terciarios, por lo que deducimos la presencia del fenil-dimetil carbinol (la cual se pudo comprobar por comparación con el espectro de este alcohol puro).

Por último, se observa una banda muy intensa y aguda a 830 cm^{-1} que sirve para identificar el grupo OOH y que por tanto será la banda característica del IPBHP.

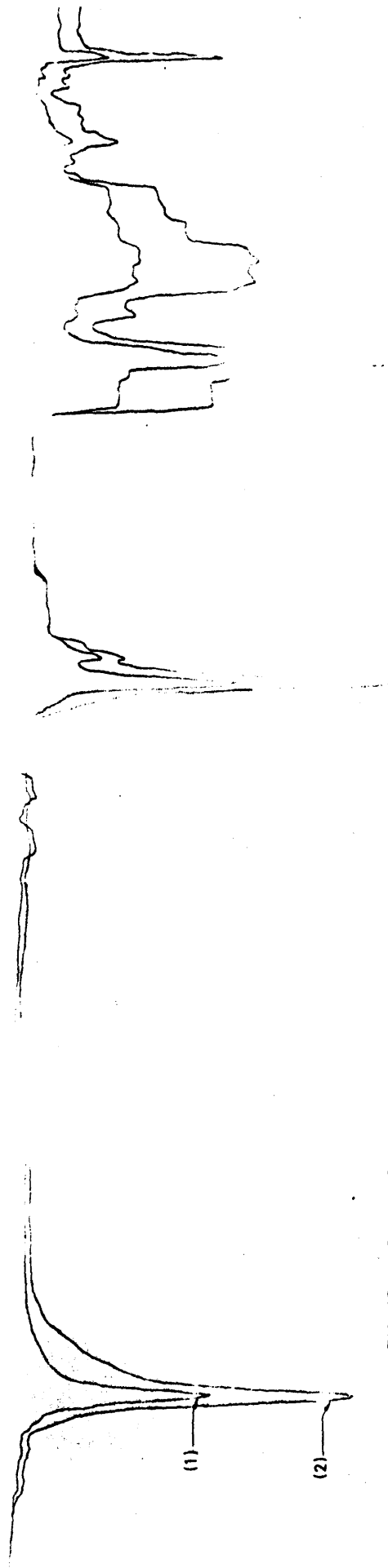


FIG. 45 OXIDACION DEL ISOPROPIL BENCENO A 100°C EN REACTOR (R-1). ESPECTROGRAMAS PARA TIEMPOS DE REACCION DE 4 hr. (1) y 23 hr. (2).

8.4.2.3 Análisis cuantitativo

Una vez conocidos los componentes de una mezcla, puede hacerse el análisis cuantitativo, midiendo la intensidad de la absorbancia de ciertas bandas seleccionadas, que se llaman bandas claves. La elección de estas bandas debe hacerse teniendo en cuenta su intensidad y la mínima superposición con las bandas de los demás componentes.

La ley fundamental que relaciona la concentración de una sustancia con la intensidad de la absorción en infrarrojo, a una determinada frecuencia es la conocida Ley de Lambert-Beer, que puede expresarse de la forma:

$$A = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu)b.c$$

Siendo $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$ las intensidades de la radiación infrarroja monocromática de frecuencia ν , incidente y transmitida respectivamente, por una célula de espesor b en la que está contenida la sustancia absorbente a la concentración c ; siendo $\epsilon(\nu)$ el coeficiente de extinción molar, característico de cada sustancia y función de la frecuencia.

Es frecuente utilizar T para representar la transmisión en tanto por ciento, es decir $T = I/I_0$ y suele llamarse transmitancia:

$$A = \log(1/T) = \epsilon(\nu)b.c$$

Si la transmitancia se expresa en porcentajes ($\% T = 100(I/I_0)$) resulta:

$$A = \log \frac{100}{\% T} = \epsilon(\nu)b.c$$

La aplicación de cualquiera de estas ecuaciones para el cálculo de c (concentración) en la muestra obtenida para el estudio de la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida, es inmediata y la mecánica a seguir es la siguiente:

1°) Caracterización de las bandas claves para cada sustancía que se trate de analizar (análisis cualitativo).

2°) Calibrados, que consisten en la obtención de unas rectas patrón, sobre las que directamente se puede leer la concentración de la muestra a analizar. Estos calibrados se realizan analizando espectrofotométricamente diversas muestras patrón que contienen concentraciones conocidas de la sustancia pura que tratamos de analizar.

3°) Ajuste de las rectas de calibrado por el método de los mínimos cuadrados.

4°) Análisis de las muestras de oxidación obtenidas a lo largo del tiempo y lectura de las absorbancias (método de la línea base) para cada banda clave de las sustancias a analizar.

i) Aplicación al estudio del etil-benceno

Se ha realizado el estudio cuantitativo de la acetofenona y del metil-fenil carbinol para diversas reacciones de oxidación del etil-benceno en fase líquida. Estos compuestos pudieron ser caracterizados perfectamente en el análisis cualitativo, eligiéndose una banda característica para cada uno de ellos que no estaba interferida por la de otros productos de reacción.

Los resultados se encuentran dados en las tablas 46 a 48. El ajuste de las rectas de calibrado por el método de los

mínimos cuadrados están expresados en los apartados 8.4.2.5 y 8.4.2.6 correspondientes a este Apéndice.

ii) Aplicación al IPB

Se ha analizado cuantitativamente el dimetil-fenil carbinol, para diversas reacciones de oxidación del isopropilbenceno. Este producto pudo ser perfectamente caracterizado y presentaba una banda clave que no estaba interferida por otra de los productos posibles de la mezcla de reacción.

Los resultados se encuentran dados en las Tablas 49 y 50. El ajuste de las rectas de calibrado por el método de los mínimos cuadrados están dados en el apartado 8.4.2.7 de este Apéndice.

8.4.2.4 Método utilizado en la medida de las absorbancias

Para medir las absorbancias se ha utilizado el método de la línea base. El método de la línea base para medir las absorbancias de una banda clave, consiste en trazar una línea recta (línea base o de fondo) entre dos frecuencias convenientemente elegidas, a ambos lados del máximo de absorbancia de la banda clave.

Al fijar la posición de la línea base conviene elegirla de forma que sea tangente a los mínimos de absorbancia, que suelen presentarse a ambos lados de la banda clave, o bien que corte al espectro a dos frecuencias, a ambos lados del máximo de absorción, para los cuales la transmitancia depende muy poco de la concentración de la sustancia problema. Trazada la línea base, se mide I_0 como la distancia entre ella y la línea de cero (transmitancia nula) midiendo I de la forma acostumbrada, como la distancia entre el máximo de absorbancia de la ban

TABLA 44

Oxidación del EB a 100°C en el reactor (R-I)

M	Celula (mm.)	T %	Absorb.	% V (acetof.)	Molaridad (acetof.)	t (hr)
1	1	92	0,036	0,036	0,003	10
2	1	80	0,096	0,055	0,004	23
3	1	65	0,187	0,091	0,007	34
4	1	44	0,356	0,165	0,014	47
5	1	38	0,420	0,193	0,016	52
6	1	31	0,508	0,230	0,019	58
7	0,2	63	0,201	0,325	0,027	71
8	0,2	63	0,201	0,325	0,027	76
9	0,2	59	0,230	0,357	0,032	82
10	0,2	52	0,284	0,464	0,039	95
11	0,2	52	0,284	0,464	0,039	98
12	0,1	71	0,148	0,490	0,041	102
13	0,1	65	0,185	0,570	0,049	104
14	0,1	63	0,200	0,630	0,053	125
15	0,1	60,5	0,218	0,690	0,060	130
16	0,1	57,5	0,240	0,780	0,065	140
17	0,1	57,5	0,240	0,780	0,065	155
18	0,1	48,6	0,314	1,050	0,089	159
19	0,1	37	0,432	1,480	0,125	182
20	0,1	28	0,554	1,930	0,164	201
21	0,1	25	0,602	2,110	0,179	210

TABLA 45

Oxidación del EB a 115°C en el reactor (R-I)

M	Celula (mm)	T %	Absorb.	% V (acetof.)	Molaridad (acetof.)	t (hr)
1	0,2	94	0,026	0,037	0,003	5
2	0,2	73	0,136	0,220	0,018	17
3	0,2	45	0,346	0,570	0,048	24
4	0,2	29	0,538	0,870	0,074	38
5	0,025	65,2	0,185	0,980	0,083	51
6	0,025	61	0,214	1,130	0,096	58
7	0,025	55	0,260	1,400	0,120	64
8	0,025	31	0,508	2,800	0,240	73
9	0,025	17	0,770	4,300	0,370	85
10	0,025	9	1,046	5,500	0,470	97
11	0,025	4	1,398	7,300	0,620	109
12	0,025	3	1,535	8,000	0,687	116

TABLA 46

Oxidación del EB a 120°C en el reactor (R-I)

M	Celula (mm)	%T	Absorb.	% V (acetof.)	Molaridad (acetof.)	t (hr)
1	1	82	0,086	0,050	0,004	7
2	1	75	0,105	0,058	0,004	8
3	1	65	0,187	0,093	0,007	10
4	1	60,5	0,218	0,100	0,009	11
5	1	54	0,265	0,120	0,010	12
6	1	44	0,356	0,160	0,014	13
7	1	38	0,420	0,190	0,016	15
8	1	33	0,478	0,220	0,018	16
9	1	27	0,568	0,250	0,021	17
10	1	26	0,584	0,260	0,022	18
11	0,2	63	0,200	0,320	0,027	19
12	0,2	61,5	0,210	0,340	0,029	20
13	0,2	61	0,213	0,340	0,029	21
14	0,2	52	0,284	0,460	0,039	23
15	0,2	48,5	0,313	0,500	0,043	25
16	0,2	41	0,387	0,630	0,053	27
17	0,2	35	0,460	0,750	0,064	29
18	0,2	29	0,538	0,870	0,074	31
19	0,2	24	0,620	1,150	0,097	33
20	0,2	20	0,700	1,450	0,124	35

TABLA 47

Oxidación del EB en el reactor (R-I) a 100°C

nº mues.	celula (mm)	I _o	I	I _o /I	A	% α-metil bencil alcohol	Molaridad	t (hr)
1	0,5	85	47	1,80	0,25	2,90	0,23	58
2	0,5	81	36	2,25	0,35	4,08	0,33	76
3	0,5	80	34	2,35	0,37	4,60	0,37	82
4	0,5	77	30	2,56	0,40	4,70	0,39	95
5	0,2	82	47	1,85	0,26	5,20	0,43	140
6	0,2	84	43	1,95	0,29	5,60	0,46	150
7	0,2	81	38	2,13	0,32	6,30	0,51	182

TABLA 48

Oxidación del EB a 120°C en el reactor (R-1)

Nº series.	celula (mm)	I_0	I	I_0/I	A	% α -metil bencil- alcohol	t molaridad (hr)
1	0,5	91	66	1,37	0,136	1,40	0,11 7
2	0,5	86	43	2,00	0,301	3,40	0,28 10
3	0,5	83	38	2,18	0,338	3,90	0,31 11
4	0,2	81	51	1,58	0,198	4,10	0,33 13
5	0,2	85	41	2,07	0,316	6,10	0,50 19
6	0,2	81	33	2,45	0,389	7,40	0,60 23
7	0,2	74	29	2,55	0,406	7,70	0,63 27
8	0,2	67	20	3,35	0,525	9,80	0,80 31
9	0,2	63	18	3,50	0,544	10,00	0,82 33
10	0,2	63	17	3,70	0,568	10,50	0,86 35
11	0,2	58	14	4,14	0,616	11,30	0,93 41
12	0,2	52	11	4,72	0,674	12,40	1,01 45

TABLA 49

Oxidación de isopropil-benceno en reactor (R-I) a 85°C

n° mues.	celulas (mm)	I _o	I	I _o /I	A	% 2-fe- nil,2- propanol	molarid.	(
1	1	85	61	1,390	0,144	3,00	0,220	70
2	1	82	58	1,410	0,150	3,20	0,230	89
3	1	69	36	1,910	0,282	5,00	0,370	113
4	1	61	22	2,770	0,442	5,50	0,400	138
5	0,2	65	11	5,910	0,772	19,60	1,430	217
6	0,025	86	47	1,830	0,262	21,80	1,590	251
7	0,025	84	47	1,780	0,252	21,30	1,550	261
8	0,025	72	30	2,400	0,380	28,60	2,100	301
9	0,025	65	27	2,410	0,382	28,70	2,100	313
10	0,025	63	25	2,520	0,401	29,80	2,170	349
11	0,025	63	25	2,520	0,401	29,80	2,170	382

TABLA 50

Oxidación del isopropil-benceno en el reactor (R-I) a 120°C

n° mues.	celula (mm)	I _O	I	I _O /I	% 2-fe- nil, 2- propanol	molaridad	t (hr)	
1	1,000	82	62	1,32	0,121	1,88	0,137	8
2	0,200	67	17	3,94	0,596	15,60	1,138	15
3	0,025	81	40	2,02	0,306	24,20	1,766	18
4	0,025	76	38	2,00	0,301	24,10	1,762	19
5	0,025	67	28	2,39	0,378	28,50	2,080	22
6	0,025	80	25	3,20	0,505	> 32	2,336	26

da clave correspondiente y la mencionada línea cero.

Este método suele ser ventajoso cuando se desea analizar uno o dos compuestos de una mezcla compleja, como en nuestro caso.

8.4.2.5 Rectas de calibrado para la determinación cuantitativa de la acetofenona por espectrofotometría infrarroja

Se han obtenido rectas de calibrado para células de aproximadamente 1; 0,5; 0,2; 0,1 y 0,025 mm de espesor, con el objeto de que la transmitancia leída estuviera comprendida entre 80% y el 20% por ser ésta la zona de mínimo error.

Estas rectas experimentales se han ajustado por el método de los mínimos cuadrados, según el programa de cálculo dado en la Tabla 51. El lenguaje utilizado ha sido el Fortran IV. Los resultados obtenidos están dados en las Tablas 52 a 56 y en las Figuras 46 a 50.

Sobre las rectas de calibrado, que en este caso corresponde a la acetofenona, se pueden determinar directamente las concentraciones de acetofenona contenida en las distintas muestras de oxidación obtenidas a lo largo del tiempo para cada experimento realizado. Esto se consigue sin más que llevar las absorbancias leídas para cada muestra sobre las ordenadas de estas rectas de calibrado pudiéndose leer directamente en abscisas la concentración de acetofenona que corresponde.

TABLA 51

MINIMOS CUADRADOS HASTA GRADO VEINTE. CALCULA LOS COEFICIENTES, LA DESVIACION STANDARD, EL COEFICIENTE DE CORRELACION Y LAS Y CALCULADAS.

EJECUTA NAJUS AJUSTES EMPEZANDO EN GRADO M Y AUMENTANDO EN UNA UNIDAD CADA VEZ.

N = NUMERO DE PUNTOS (MAXIMO 200)

```
DIMENSION TITULO(16),X(200),Y(200),DIFE(200),YA(200)
DIMENSION A(21),C(21,42)
WRITE (6,50)
1 READ (5,10) (TITULO(I),I=1,16)
10 FORMAT (16A5)
   READ (5,100)N,NAJUS,M
100 FORMAT (3I3)
   READ (5,101) (X(I),Y(I),I=1,N)
101 FORMAT (2F10.0)
   DO 103 LL=1,NAJUS
   M = M+1
   MM1 = M-1
   M2 = M*2
   WRITE (6,2) MM1,TITULO(I),I=1,16)
2 FORMAT (1X,36HAJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO =,I3//
1X16A5///1X12HCOEFICIENTES//)
   CALL MINCU (X,Y,M,N,A,YA,DIFE,DVST,R,$109)
   WRITE (6,110) (K,A(K),K=1,M)
110 FORMAT (2H A,I2,2H =,1X1PE14.7)
   WRITE (6,19)
19 FORMAT(1H0,7X2H X,16X2H Y,14X6H Y CAL,10X10H YEXP-YCAL/)
   WRITE (6,70) (X(I),Y(I),YA(I),DIFE(I),I= 1,N)
   WRITE (6,71) DVST, R, N
70 FORMAT (4(3X1PE15.7))
```

TABLA 51 (Continuación)

```
710FORMAT(///22H DESVIACION STANDARD =, E15.7//22H COEFIC.
1CORRELACION =,1XF10.8//22H NUMERO DE PUNTOS =,13)
WRITE (6,50)
50 FORMAT (1H1)
103 CONTINUE
GO TO 1
109 CONTINUE
WRITE (6,73)
73 FORMAT(1H0,1X41HDEJA DE CALCULAR Y PASA AL CASO SIGUIEN-
1TE)
WRITE (6,50)
GO TO 1
END

SUBROUTINE MINCU (X,Y,M,N,A,YA, DIFE,DVST,R,*)
C
C MINIMOS CUADRADOS EN PRECISION SIMPLE DE GRADO M PARA N
C PUNTOS. DA LOS COEFICIENTES, LA DESVIACION STANDARD Y EL
C COEFICIENTE DE CORRELACION.
C X,Y, = PUNTOS EXPERIMENTALES.
C M = GRADO + 1
C N = NUMERO DE PUNTOS
C A = COEFICIENTES
C YA = Y CALCULADA
C DIFE = DIFERENCIA
C DVST = DESVIACION STANDARD
C R = COEFICIENTE DE CORRELACION
C C Y D = VARIABLES DUMMY EN DOBLE PRECISION
C DIMENSIONES VARIABLES PARA X,Y,YA,DIFE(N)
C DIMENSION FIJA PARA A(21)
MM1 = M - 1
MGR2 = 2*MM1
DIMENSION X(N),Y(N),YA(N),DIFE(N)
```

TABLA 51 (Continuación)

```
DIMENSION XC(42),YX(21),C(21,42),B(21),A(21)
C  ACUMULACION PRODUCTOS Y CUADRADOS
    HNN = FLOAT(N)
    DO 20 K=1,MGR2
      XC(K)=0.
    DO 15 I=1,N
15  XC(K) = XC(K) + X(I)**K
20  CONTINUE
    YC=0.
    DO 22 I=1,N
22  YC = YC + Y(I)
    DO 30 K=1,MM1
      YX(K) = 0.
    DO 25 I=1,N
25  YX(K) = YX(K)+Y(I)*X(I)**K
30  CONTINUE
    DO 40 I=1,M
      DO 35 J=1,M
        IPJM2=I+J-2
        IF(IPJM2) 33,31,33
31  C(1,1) = HNN
      GO TO 35
33  C(I,J) = XC(IPJM2)
35  CONTINUE
40  CONTINUE
C  VALOR MEDIO DE Y
    YMEDIO = YC/HNN.
C  SOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES. HALLA LOS COEFICIENTES
  A
    B(1) = YC
    DO 45 I=2,M
45  B(I) = YX(I-1)
    CALL SPINV(C,M,21,JI)
```

TABLA 51 (continuación)

```
      IF(JI-0) 108,109,108
108 CONTINUE
      RETURN 1
109 DO 55 I =1,M
      A(I) = 0.
      DO 54 J=1,M
54  A(I) = A(I) + C(I,J)*B(J)
55 CONTINUE
C      HALLA LA DESVIACION STANDARD
      SDIFE = 0.
      DO 200 I=1,N
      SIGMA = 0.
      DO 201 J=1,M
      IF(J-1) 61,60,61
60  SIGMA = SIGMA + A(I),
      GO TO 201
61  SIGMA = SIGMA + A(J)*X(I)**(J-1)
201 CONTINUE
      YA(I) = SIGMA
      DIFE(I) = Y(I) - YA(I)
200 SDIFE = SDIFE + DIFE(I)**2
      DVST = SQRT(SDIFE/HNN)
C      HALLA EL COEFICIENTE DE CORRELACION , R
      VARY = 0.
      DO 314 K=1,N
314 VARY = VARY + (Y(K)-YMEDIO)**2
      SY2 = VARY/HNN
      R = SQRT (1.-((DVST**2)/SY2))
      RETURN
      END
```

TABLA 51 (Continuación)

```

SUBROUTINE SPINV(A,M,KK,ISIG)                                PWSPINV
C7058MI  MATRIX INVERSION WITH MINIMUN ROUNDOFF ERROR ACCUMULA
TION. PRECISION =1
DIMENSION A(1)
ISIG = 0
N = M
NN = KK
N2 = N + N
DO 10 J=1,N
NJCOL = (N + J - 1) * NN
DO 10 I=1,N
KINJ = NJCOL + I
IF(I-J)4,6,4
4 A(KINJ) = 0.
GO TO 10
6 A(KINJ) = 1.
10 CONTINUE
C DETERMINE MAXIMUN ABS OF VARIABLE BEING ELIMINATED. THIS BE-
COMES PIVOTAL ROW
L = 0
12 L = L + 1
LCOL = NN*L-NN
KLL = LCOL + L
IF(L - N)13,30,1000
C FIND THE LARGEST ELEMENT IN THE LTH COLUMN.

13 J1 = L
C=ABS(A(KLL))
L1 = L + 1
DO 20 I = L1,N
KIL = LCOL + I
X = ABS (A(KIL))
IF(C - X)14,20,20

```

TABLA 51 (Continuación)

C RECORD THE NUMBER OF THE ROW HAVING THE GREATER ELEMENT.

14 J1 = I

C = X

20 CONTINUE

C INTERCHANGE ROW J1 WITH ROW L. J1 IS THE ROW WITH THE LARGEST ELEMENT.

C TEST TO SEE IF INTERCHANGING IS NECESSARY.

IF(J1 - L)22,30,22

22 DO 24 J = L,N2

JCOL = NN*J-NN

KJIJ = JCOL + J1

HOLD = A(KJIJ)

KLJ = JCOL + L

A(KJIJ) = A(KLJ)

A(KLJ) = HOLD

24 CONTINUE

C IF THE LARGEST ABSOLUTE ELEMENT IN A COLUMN IS ZERO WE HAVE A SINGULAR MATRZ

30 IF(ABS (A(KLL)) - .00000001)33,33,32

33 PRINT 100

ISIG = 4

GO TO 1000

C ZERO ALL THE ELEMENTS IN THE LTH COLUMN BUT THE PIVOTAL ELEMENT.

32 L1 = 1

L2 = L - 1

IF(L2)321,321,323

321 IF(L-N)322,46,322

322 L1 = L + 1

L2 = N

323 DO 324 I = L1,L2

KIL = LCOL + I

TABLA 51 (Continuación)

```

      L = -A(KIL)/A(KLL)
      DO 324 J = L,N2
      JCOL = NN*J - NN
      KIJ = JCOL + I
      KLJ = JCOL + L
324  A(KIJ) = A(KIJ) + Z*A(KLJ)
      IF(N - L2)12,12,321
46   DO 48 I = 1,N
      KKK = NN*I = NN + I
      ZZ = A(KKK)
      DO 48 J = 1,N2
      KKI = NN*J - NN + I
48   A(KKI) = A(KKI)/ZZ
C    RETURN AFTER PUTTING A INVERSE INTO B
49   DO 50 J = 1,N
      JCOL = NN*J - NN
      NJCOL = NN * N + JCOL
      DO 50 I = 1,N
      KIJ = JCOL + I
      KINJ = NJCOL + I
50   A(KIJ) = A(KINJ)
100  FORMAT(/20X,42H MATRIX IS SINGULAR, NO INVERSE OBTAINA-
      BLE///)
1000 RETURN
C    DIVIDE BY DIAGONAL ELEMENTS.
      END
```

TABLA 52

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ACETOFENONA
CONCELULA DE 1 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = -3.2363921E-02

A 2 = 2.3561875E 00

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
9.9000000E-02	2.0000000E-01	2.0089864E-01	-8.9863874E-04
1.6500000E-01	3.5500000E-01	3.5640700E-01	-1.4070049E-03
1.9900000E-01	4.4399999E-01	4.3651738E-01	7.4826181E-03
2.9000000E-01	6.3799999E-01	6.5093043E-01	-1.2930438E-02
3.3300000E-01	7.6000000E-01	7.5224650E-01	7.7534989E-03

DESVIACION STANDARD = 0.7564255E-02

COEFICIENTE CORRELACION = 0.99927977

NUMERO DE PUNTOS = 5

TABLA 53

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ACETOFENONA
CON CELULA DE 0,5 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 5.1192254E-02

A 2 = 9.7122926E-01

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
9.9000000E-02	1.5400000E-01	1.4734395E-01	6.6560488E-03
1.9900000E-01	2.2900000E-01	2.4446687E-01	-1.5466873E-02
2.9000000E-01	3.4200000E-01	3.3284873E-01	9.1512650E-03
6.9000000E-01	7.2100000E-01	7.2134043E-01	-3.4043193E-04

DESVIACION STANDARD = 0.9583693E-02

COEFIC. CORRELACION = 0.99903391

NUMERO DE PUNTOS = 4

TABLA 1

RESISTENCIA POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ACETOFENONA
CON CELULA DE 0,2 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 2.5300235E-03

A 2 = 6.1796334E-01

X	Y	Y CAL	Y EXP-YCAL
1.9900000E-01	1.3100000E-01	1.2550473E-01	5.4952726E-03
2.9000000E-01	1.8700000E-01	1.8173939E-01	5.2606091E-03
6.9000000E-01	3.9700000E-01	4.2892473E-01	-3.1924728E-02
8.9000000E-01	5.6800000E-01	5.5251740E-01	1.5482605E-02
9.9000000E-01	6.1999999E-01	6.1431373E-01	5.6862682E-03

DESVIACION STANDARD = 0.1642633E-01

COEF. CORRELACION = 0.99648932

NUMERO DE PUNTOS = 5

TABLA 55

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ACETOFENONA
CON CELULA DE 0,1 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 2.9267848E-02

A 2 = 2.7456027E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
2.9000000E-00	7.9599999E-01	8.2549263E-01	-2.9492639E-02
2.9000000E-00	8.5400000E-01	8.2549263E-01	2.8507367E-02
1.9000000E-00	5.5300000E-01	5.5093236E-01	2.0676404E-03
9.9000000E-01	3.0000000E-01	3.0108252E-01	-1.0825172E-03

DESVIACION STANDARD = 0.2054223E-01

COEF. CORRELACION = 0.99560585

NUMERO DE PUNTOS = 4

TABLA 56

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ACETOFENONA
CON CELULA DE 0.025 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 1.0241121E-02

A 2 = 1.7756961E-01

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
4.7000000E-00	7.4499999E-01	8.4481829E-01	-9.9818296E-02
4.7000000E-00	9.7800000E-01	8.4481829E-01	1.3318171E-01
2.9000000E-00	6.0400000E-01	5.2519299E-01	7.8807003E-02
2.9000000E-00	4.6799999E-01	5.2519299E-01	-5.7193000E-02
2.9000000E-00	4.4999999E-01	5.2519299E-01	-7.5192999E-02
1.9000000E-00	3.2800000E-01	3.4762338E-01	-1.9623384E-02
8.9999999E-01	1.6800000E-01	1.7005377E-01	-2.0537712E-03
8.9999999E-01	1.9400000E-01	1.7005377E-01	2.3946229E-02
8.9999999E-01	1.8800000E-01	1.7005377E-01	1.7946228E-02

DESVIACION STANDARD = 0.70Q1699E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.96363281

NUMERO DE PUNTOS = 9

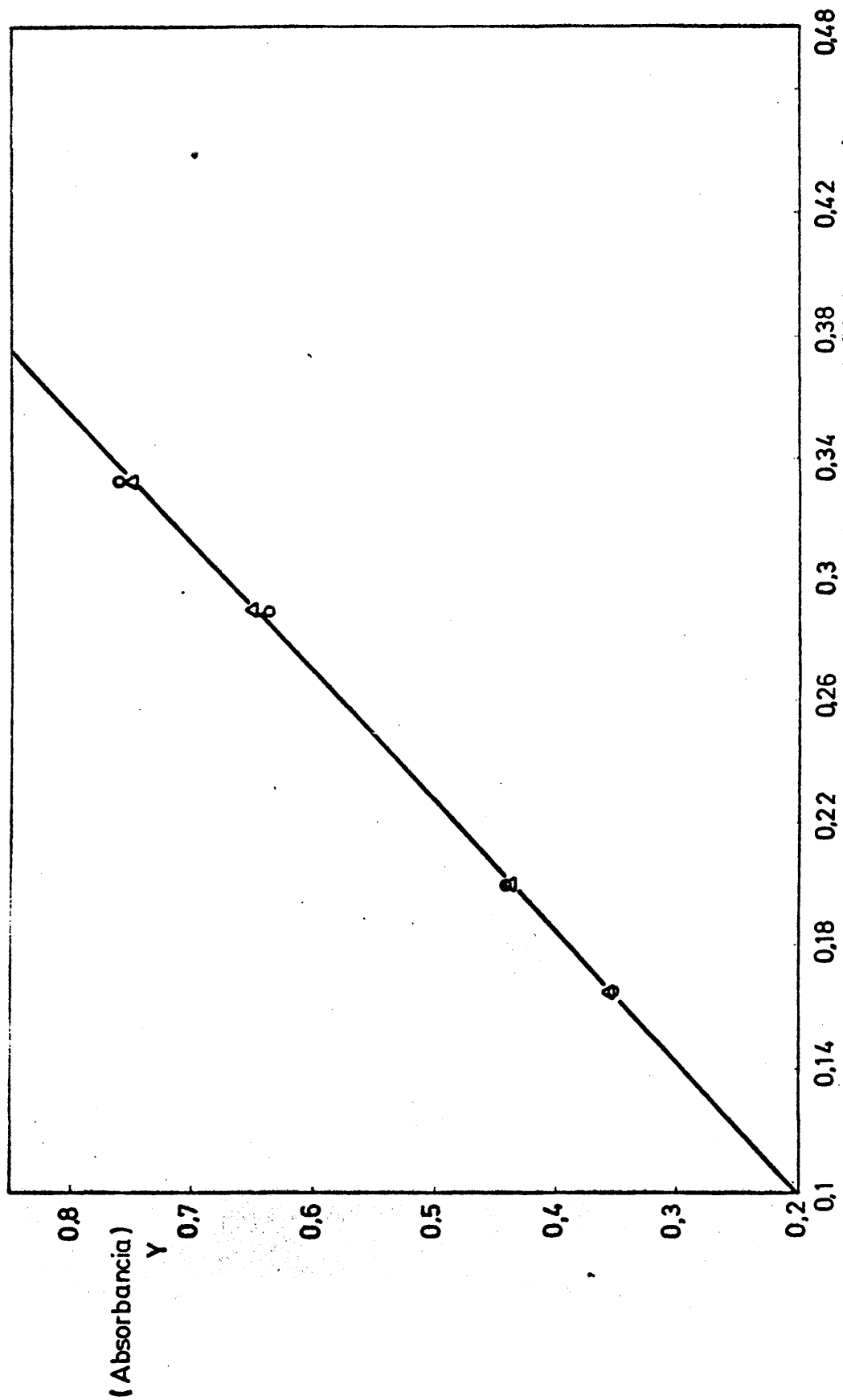


FIG. 46 Recta de calibrado para acetofenona con celula de 1 mm. de espesor

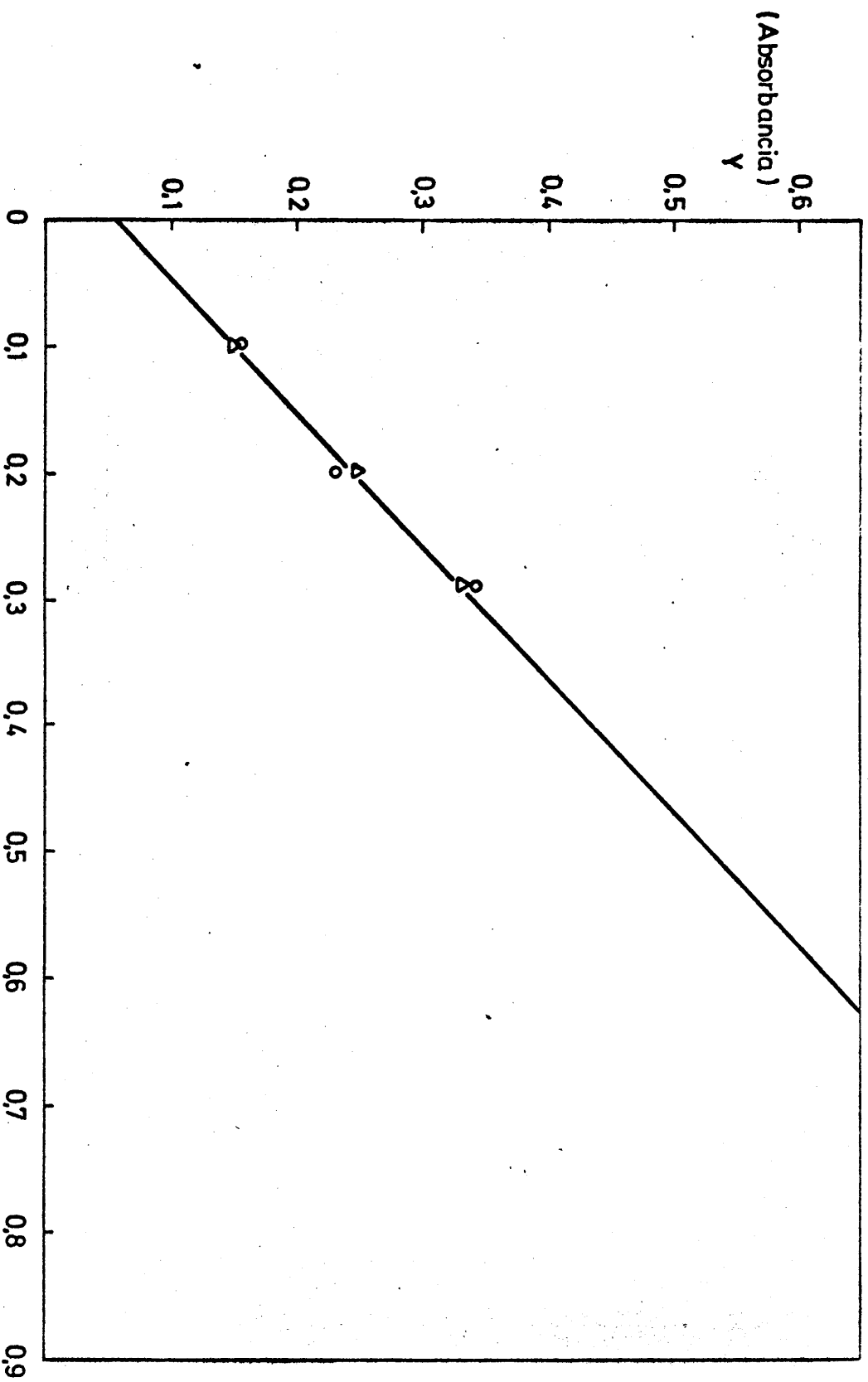


FIG. 47 Recta de calibrado para acetofenona con
célula de 0,5 mm. de espesor.

(o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

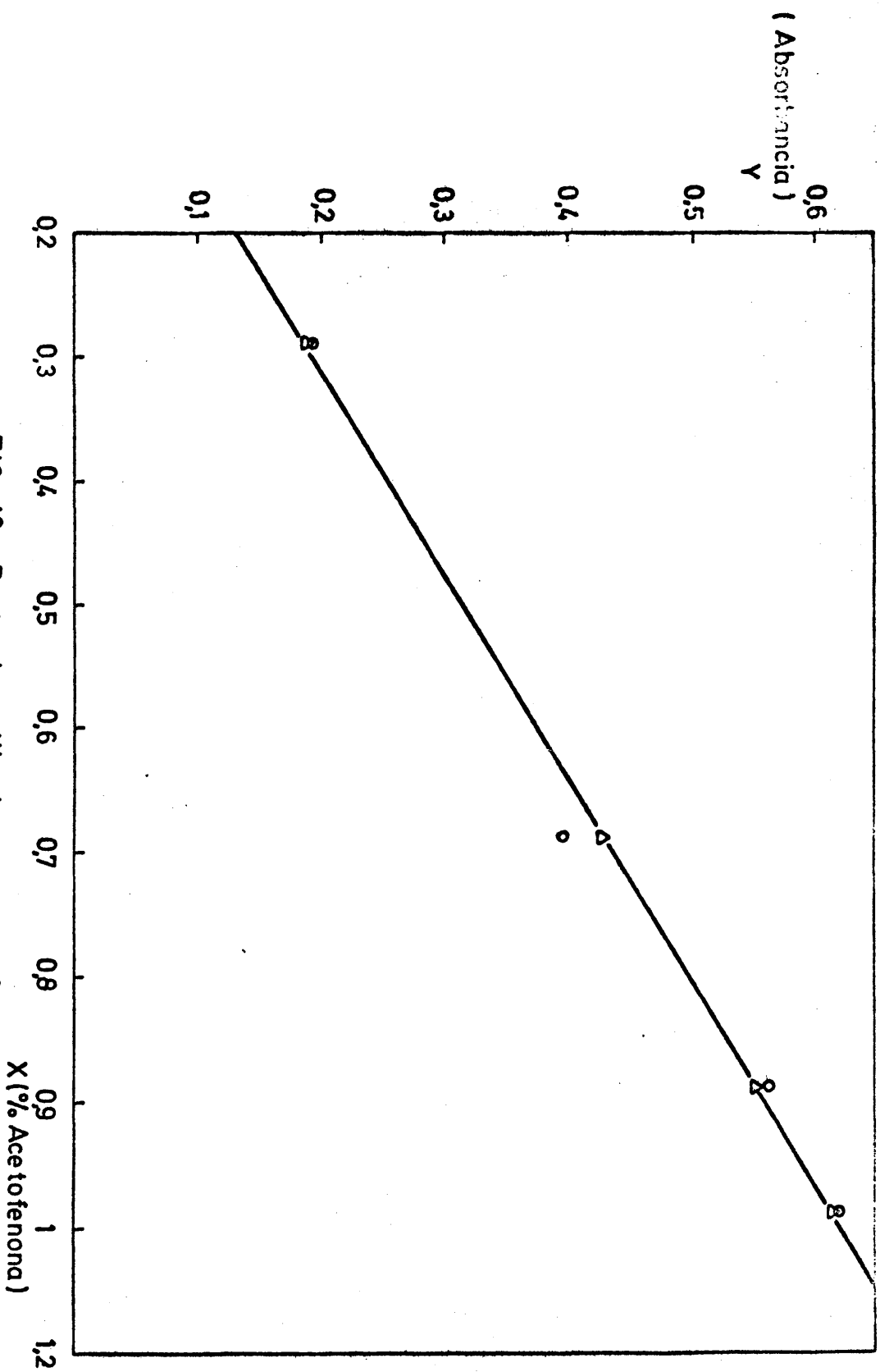


FIG. 48 Recta de calibrado para acetofenona
con célula de 0,2mm de espesor.

(o) Valor experimental (Δ) Valor calculado

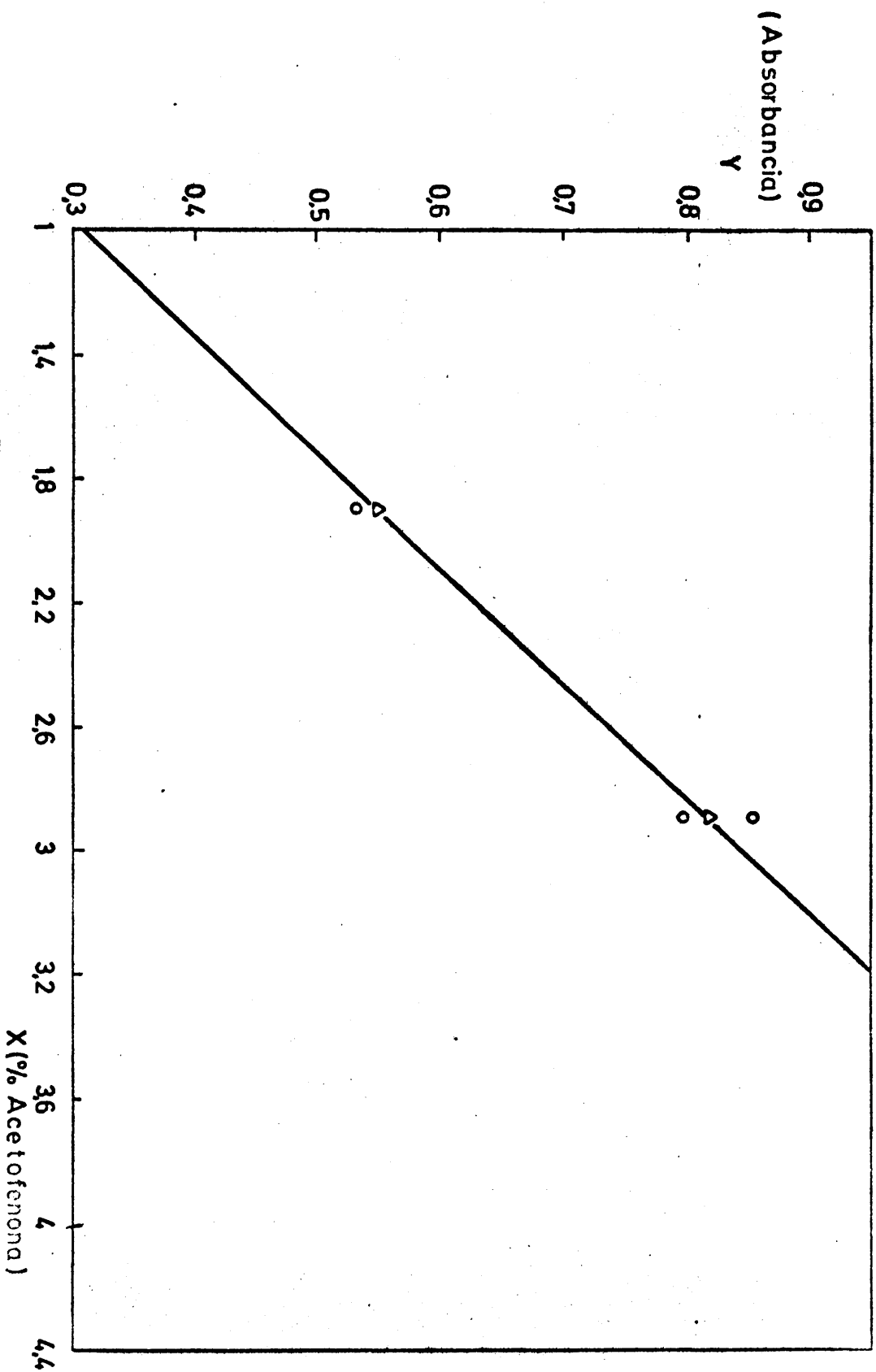


FIG. 49 Recta de calibrado para acetofenona con
célula de 0,1 mm. de espesor.

(o) Valor experimental (Δ) Valor calculado.

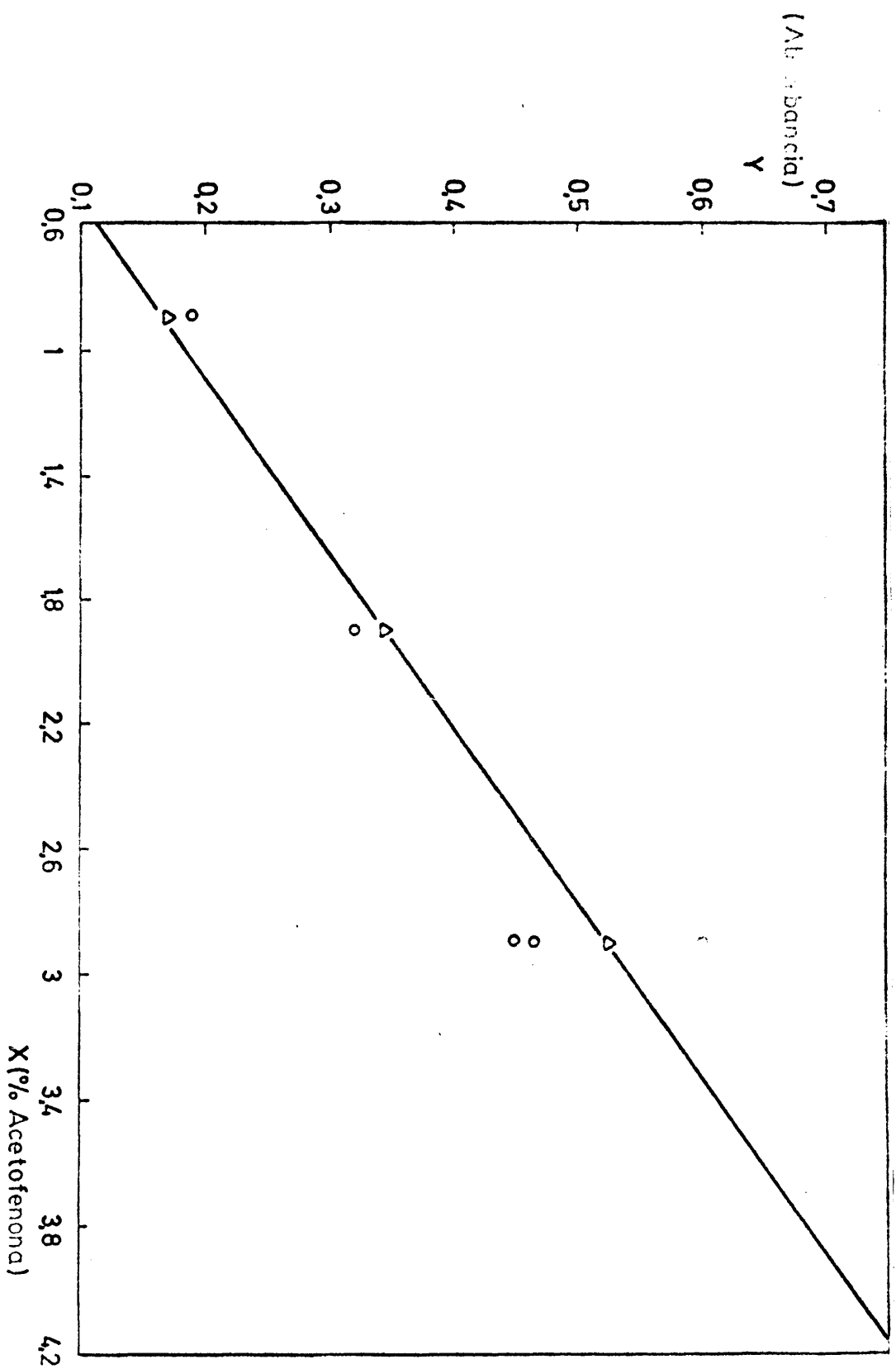


FIG. 50 Recta de calibrado para acetofenona con
 celula de 0,025 mm. de espesor.
 (o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

8.4.2.6 Rectas de calibrado para la determinación cuantitativa del α -metil-bencil alcohol por espectrofotometría infrarroja.

Se han obtenido rectas de calibrado para células de aproximadamente, 0,5 y 0,2 mm de espesor, con objeto de que las transmitancias leídas estuvieran comprendidas entre 80% y el 20% por ser esta la zona de mínimo error.

Las rectas de calibrado se han ajustado por el método de los mínimos cuadrados según el programa dado en la Tabla 51 y los resultados obtenidos están dados en las Tablas 57 y 58 y Figuras 51 y 52.

Las concentraciones de alcohol pueden leerse directamente sobre las abscisas de las rectas de calibrado sin más que llevar sobre ordenadas las absorbancias leídas para cada muestra.

4.2.7 Rectas de calibrado para la determinación cuantitativa del 2-fenil,2-propanol por espectrofotometría infrarroja.

Se han obtenido rectas de calibrado para células de, aproximadamente, 1; 0,5; 0,2; 0,1 y 0,025 mm de espesor, con el objeto de que la transmitancia leída estuviera comprendida entre 80% y 20% por ser ésta la zona de mínimo error.

Las rectas de calibrado se han ajustado por el método de los mínimos cuadrados según el programa dado en la Tabla 51 y los resultados obtenidos están dados en las Tablas 59 y 63 y en las Figuras 53 a 57.

Las concentraciones de alcohol pueden leerse directamente

mente sobre las abcisas de las rectas de calibrado sin más que llevar sobre ordenadas las absorbancias leídas para cada muestra.

TABLA 57

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ALFA-METIL-
BENCIL ALCOHOL, CON CELULA DE 0,5 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A1 = 8.2761049E-03

A2 = 8.4559813E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
9.9000000E-01	8.5999999E-02	9.1990319E-02	-5.9903198E-03
1.9600000E-00	1.9800000E-01	1.7401334E-01	2.3986664E-02
2.9100000E-00	2.7700000E-01	2.5434516E-01	2.2654839E-02
3.8400000E-00	2.4300000E-01	3.3298578E-01	-8.9985783E-02
4.7600000E-00	4.5600000E-01	4.1078081E-01	4.5219187E-02
5.6600000E-00	4.9100000E-01	4.8688464E-01	4.1153542E-03

DESVIACION STANDARD= 0.4336596E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.95198637

NUMERO DE PUNTOS = 6

TABLA 58

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA ALFA-METIL-BENCIL-
ALCOHOL, CON CELULA DE 0,5 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = -3.4113675E-02

A 2 = 5.7914764E-02

X	Y	CAL	YEXP-YCAL
4.7600000E 00	2.5500000E-01	2.4156060E-01	1.3439402E-02
5.6600000E 00	2.9000000E-01	2.9368389E-01	-3.6838874E-03
9.0900000E 00	4.9200000E-01	4.9233152E-01	-3.3152848E-04
1.3040000E 01	6.9000000E-01	7.2109483E-01	-3.1094842E-02
1.6860000E 01	9.6400000E-01	9.4232923E-01	2.1670774E-02

DESVIACION STANDARD = 0.1805996E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.99765608

NUMERO DE PUNTOS = 5

TABLA 59

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA 2-FENIL-2-PROPANOL
CON CELULA DE 1 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 5.1832929E-02

A 2 = 3.0674914E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
9.9000000E-01	5.9000000E-02	8.2201093E-02	-2.3201093E-02
1.9600000E-00	1.3800000E-01	1.1195576E-01	2.6044240E-02
2.9120000E-00	1.4200000E-01	1.4115828E-01	8.4172375E-04
3.8460000E-00	1.8400000E-01	1.6980865E-01	1.4191354E-02
4.7610000E-00	1.8000000E-01	1.9787619E-01	-1.7876193E-02

DESVIACION STANDARD = 0.1864540E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.90991764

NUMERO DE PUNTOS = 5

TABLA 60

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA 2-FENIL-2-PROPANOL
CON CELULA DE 0,5 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = -1.2510130E-01

A 2 = 7.2753127E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
4.7610000E 00	2.3600000E-01	2.2127634E-01	1.4723660E-02
5.6600000E 00	3.3400000E-01	2.8668140E-01	4.7318593E-02
9.0900000E 00	4.1700000E-01	5.3622463E-01	-1.1922463E-01
1.3043000E 01	8.8099999E-01	8.2381773E-01	5.7182260E-02

DESVIACION STANDARD = 0.7060481E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.95843291

NUMERO DE PUNTOS = 4

TABLA 61

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA 2-FENIL-2-PROPANOL

CON CELULA DE 0,2 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = -6.7750573E-02

A 2 = 4.2580269E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
9.0900000E 00	2.7400000E-01	3.1930407E-01	-4.5304075E-02
1.1600000E 01	4.2000000E-01	4.2618055E-01	-6.1805472E-03
1.3043000E 01	5.9100000E-01	4.8762388E-01	1.0337612E-01
1.6666000E 01	5.9000000E-01	6.4189218E-01	-5.1892183E-02

DESVIACION STANDARD = 0.6218939E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.88252097

NUMERO DE PUNTOS = 4

TABLA 62

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA 2-FENIL-2-PROPANOL
CON CELULA DE 0,1 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = 7.5104475E-02

A 2 = 1.6053312E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
1.3043000E 01	2.9400000E-01	2.8448781E-01	9.5121861E-03
1.4800000E 01	3.1000000E-01	3.1269348E-01	-2.6934855E-03
1.6666000E 01	3.2700000E-01	3.4264896E-01	-1.5648961E-02
2.0000000E 01	4.0500000E-01	3.9617071E-01	8.8292956E-03

DESVIACION STANDARD = 0.1025406E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.97062676

NUMERO DE PUNTOS = 4

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS GRADO = 1, PARA 2-FENIL-2PROPANOL
CON CELULA DE 0,025 MM DE ESPESOR

COEFICIENTES

A 1 = -1.1411428E-01

A 2 = 1.7253496E-02

X	Y	Y CAL	YEXP-YCAL
2.0000000E 01	2.4200000E-01	2.3095563E-01	1.1044370E-02
2.3076000E 01	2.7700000E-01	2.8402738E-01	-7.0273839E-03
2.5925000E 01	3.1200000E-01	3.3318259E-01	-2.1182593E-02
2.8571000E 01	3.9600000E-01	3.7883534E-01	1.7164659E-02

DESVIACION STANDARD = 0.1512192E-01

COEFIC. CORRELACION = 0.96437549

NUMERO DE PUNTOS = 4

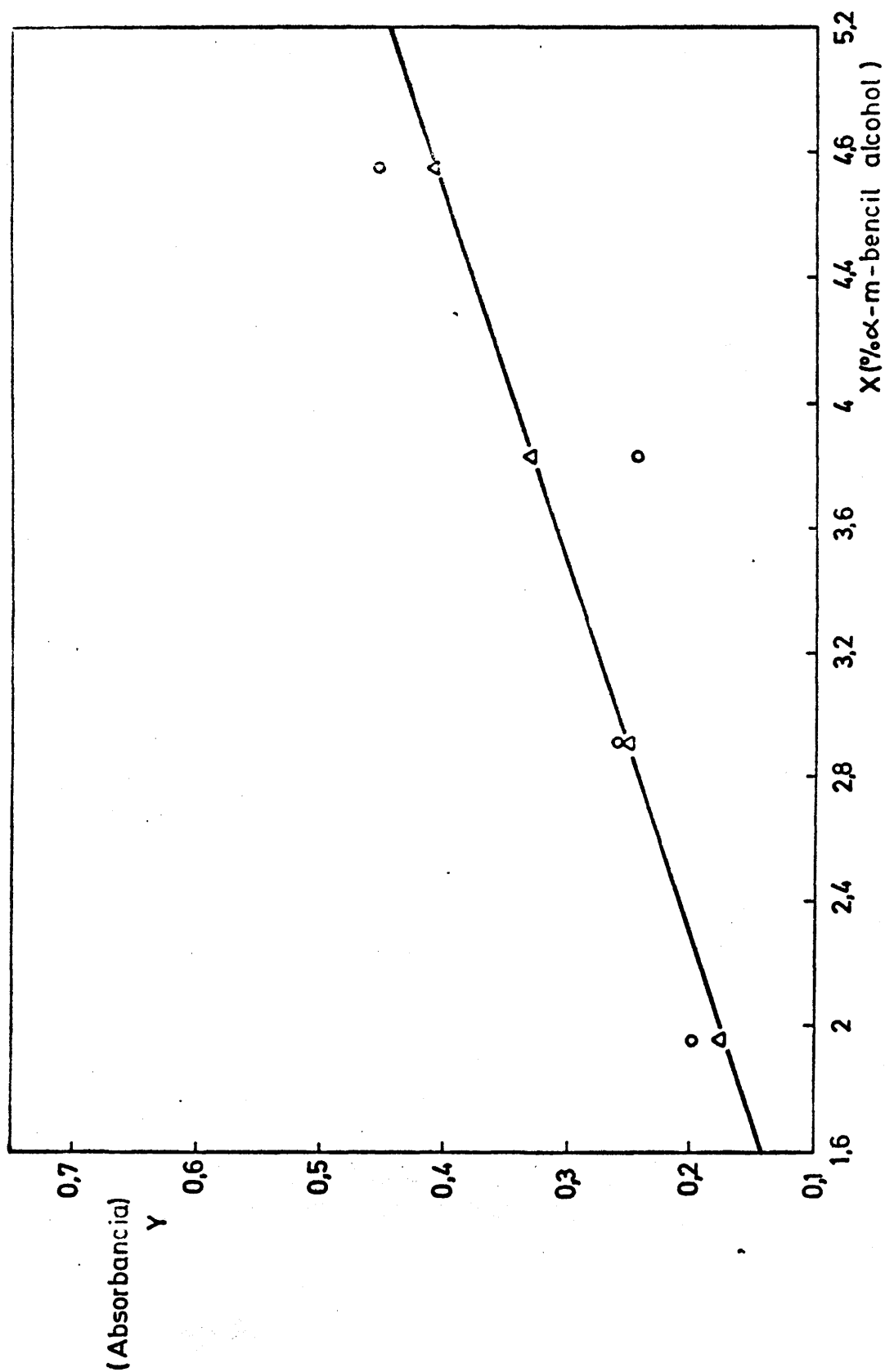


FIG. 51 Recta de calibrado para α -metil-bencil-alcohol con celula de 0,5 de espesor.

(o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

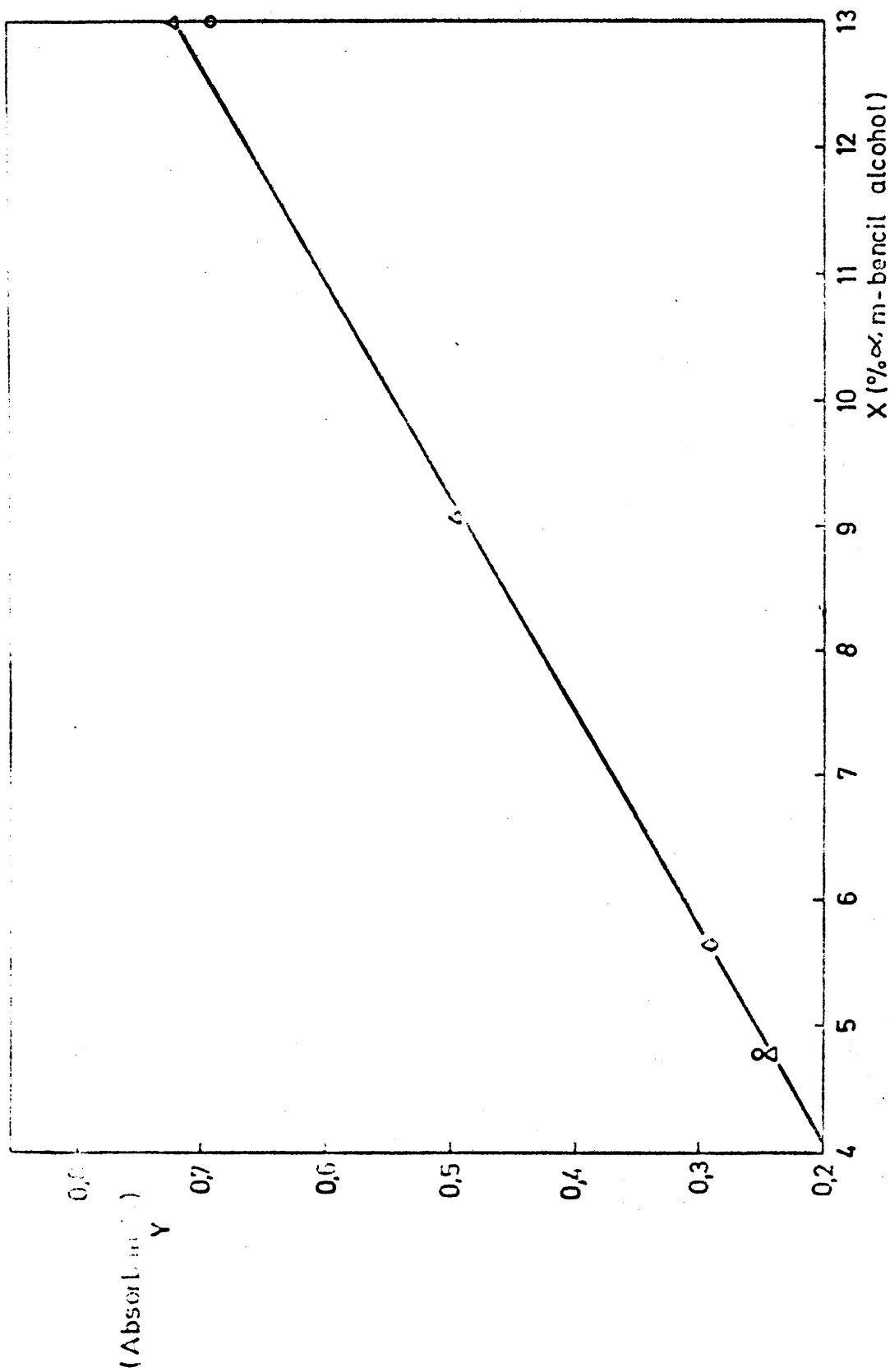


FIG 52 Recta de calibrado para α -metil-bencil-alcohol con celula de 0,2 mm de espesor.

(o) Valor experimental (Δ) Valor calculado

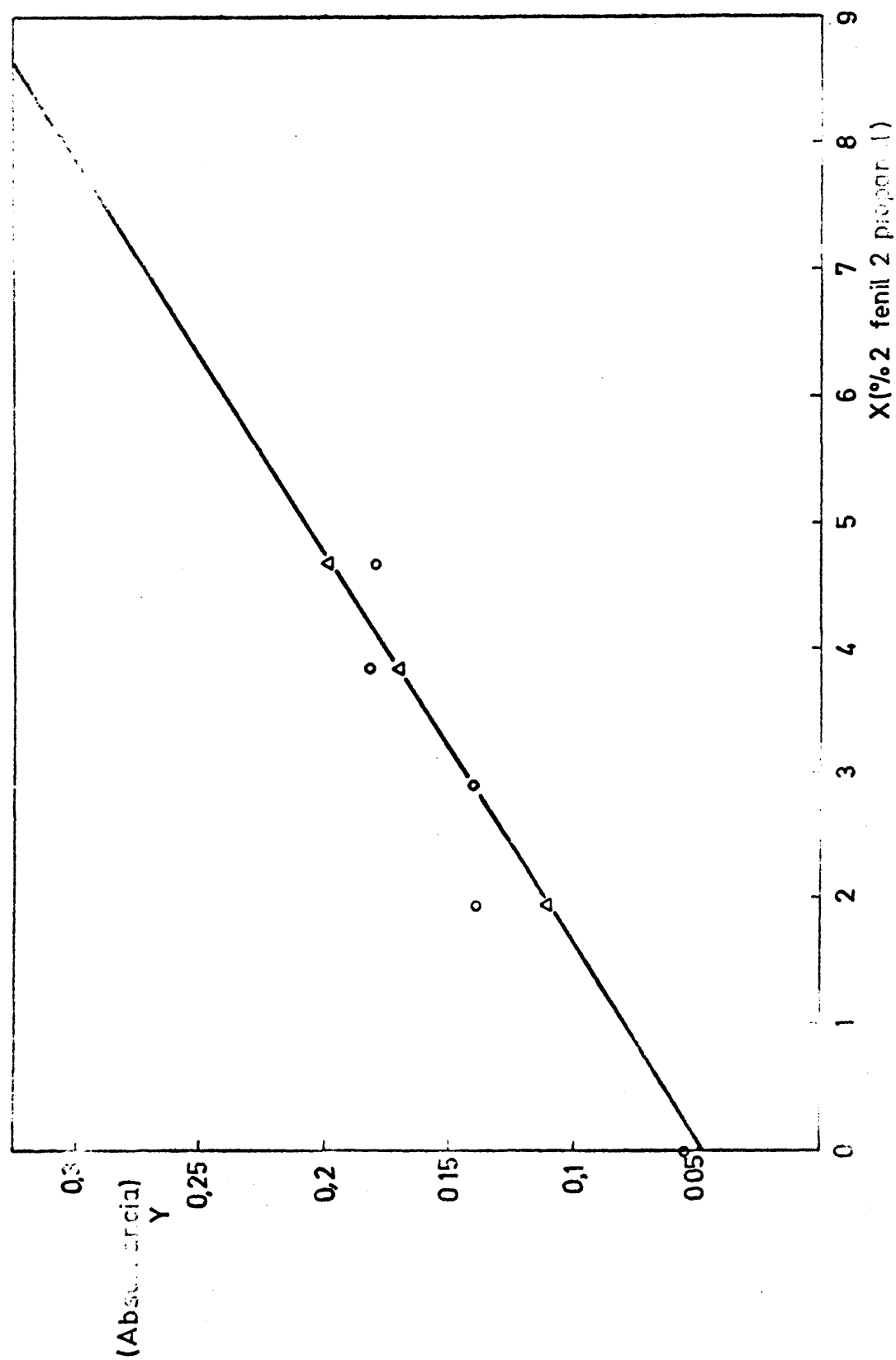


FIG. 53 Recta de calibrado para 2-fenil-2-propanol con celula de 1mm de espesor.

(o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

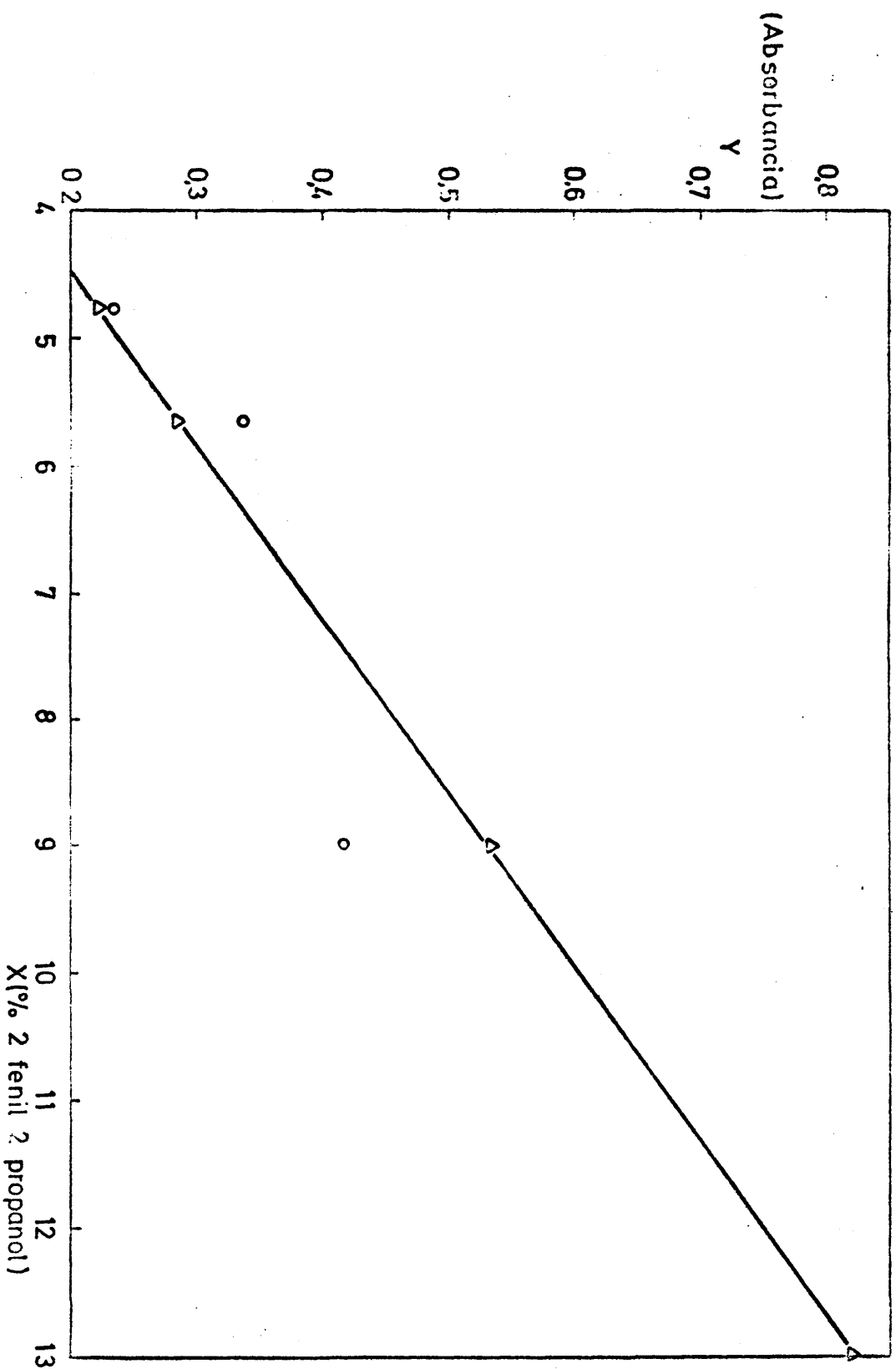


FIG. 54 Recta de calibrado para 2-fenil-2-propanol
con celula de 0,5 mm de espesor

(o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

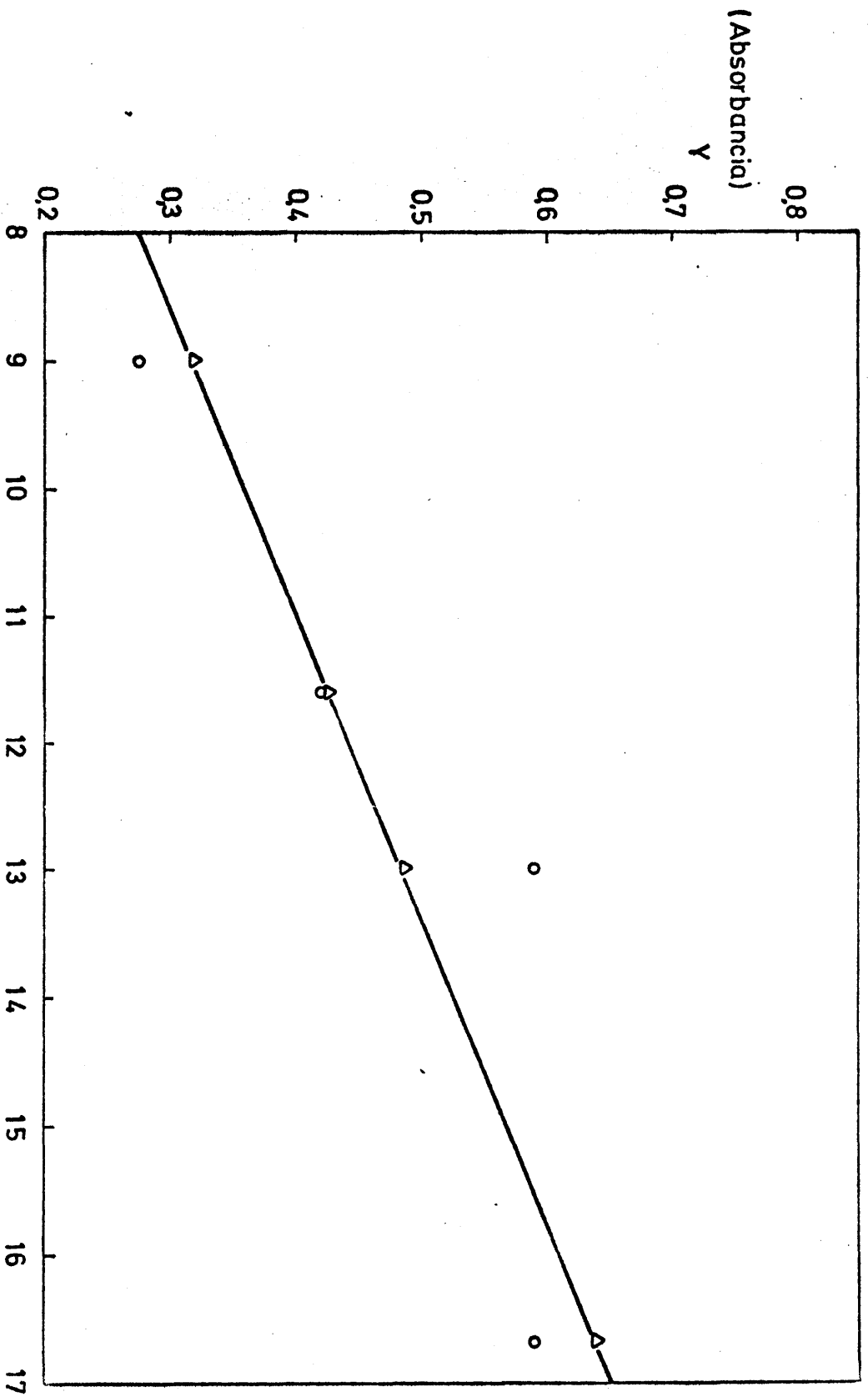


FIG. 55 Recta de calibrado para 2-fenil-2-propanol,
con célula de 0,2 mm de espesor.
(o) Valor experimental. (Δ) Valor calculado.

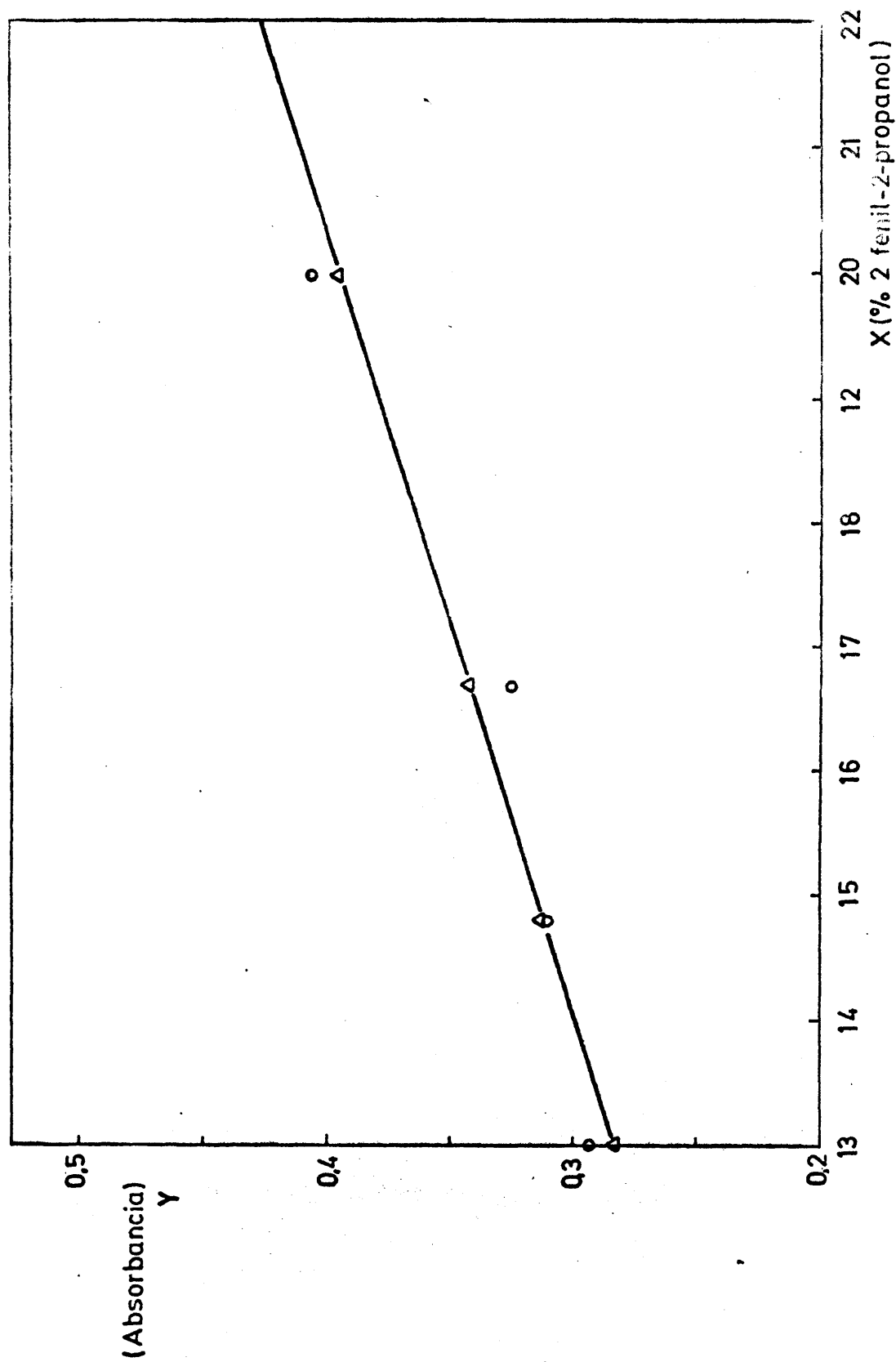
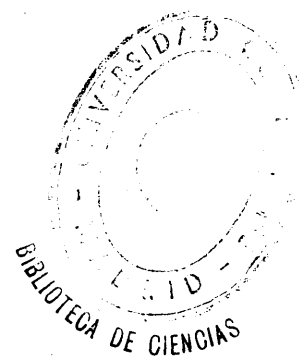


FIG. 56

Recta de calibrado para 2-fenil-2-propanol, con
celula de 0,1mm. de espesor.

(o) Valor experimental (Δ) Valor calculado.



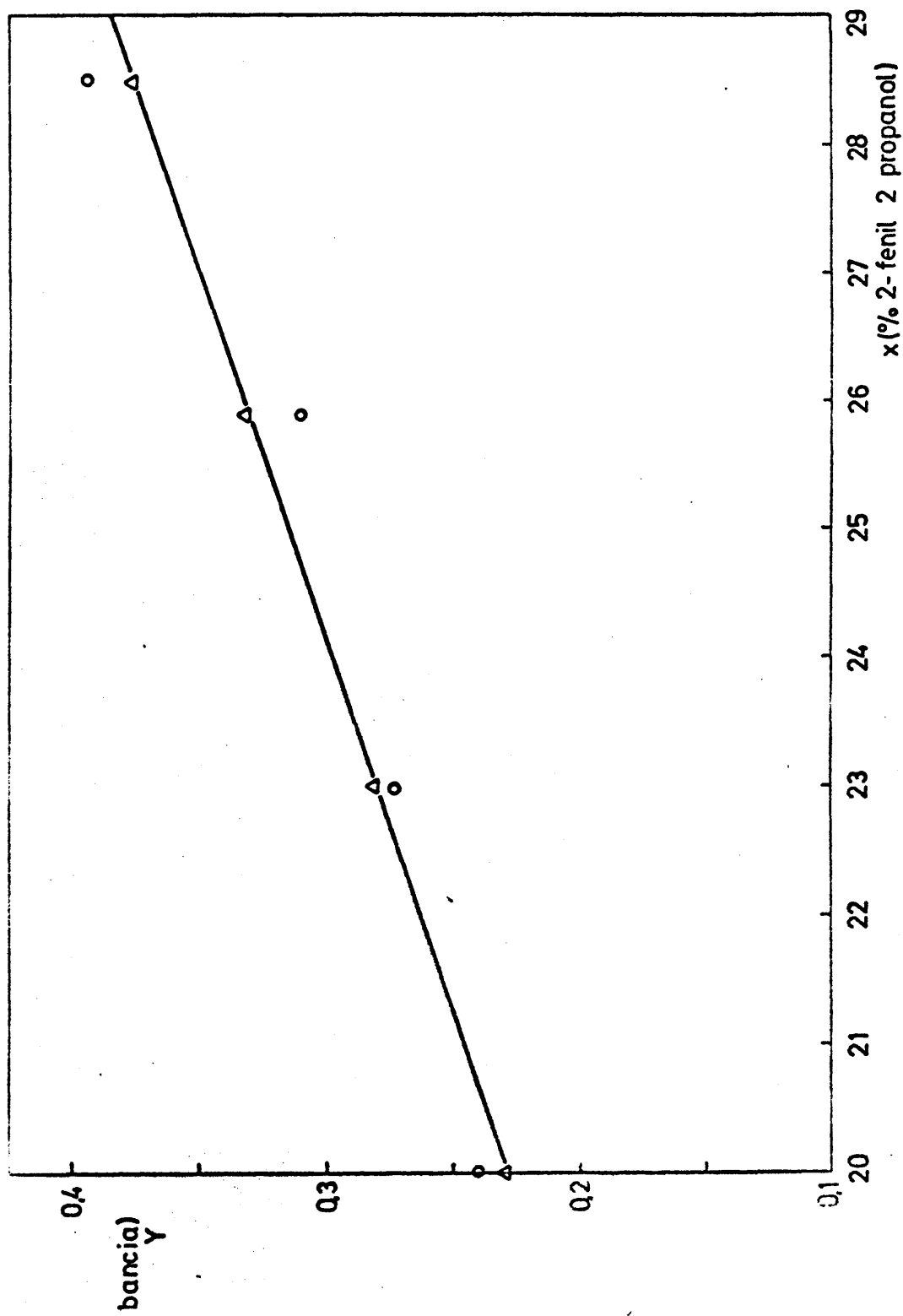


FIG. 57 Recta de calibrado para 2-fenil 2-propanol, con celula de Q025 mm. de espesor.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Marek, L.F.; *Ind. Eng. Chem.*, 46, n° 9, 1863 (1954).
- (2) Toland, W.G.; *Ind. Eng. Chem.*, 50, n° 9, part.2, 1386 (1958).
- (3) Semenov, N.N.; *Chain Reactions. Gos. Khim. Izoat. Moscow* (1934).
- (4) Semenov, N.N.; *Some problems in Chemical Kinetics and reactivity*. Princeton University Press. (1959).
- (5) Bolland, J.L.; *Quart. Rev.*, 8, 148 (1954).
- (7) Emanuel, M.; *Study Bullztins, Moscow University*, 174, 101 (1955).
- (8) Waters, W.A.; *Mechanisms of oxidation of organic compounds* Methuen & Co. Ltd. London (1965).
- (9) Alwyng, D.; *Organic Peroxides*. Butterworths. London (1961).
- (10) *Ind. and Eng. Chem.*, 56, n° 12, December (1964) 17.
- (11) Bakh, A.N.; *Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch.*, 29, 373 (1897)
- (12) Engler, C. y Wild, W.; *Berichte*, 30, 1669 (1897).

- (13) Ivanov, K.I.; Intermediate Products and Intermediate Autoxidation Reactions of hydrocarbons; Gos. Top. Tekh. Izdat. Moscow-Leningrand (1949).
- (14) Rieche, A.; *Angew. Chem.*, 50, 520 (1937).
- (15) Backstrom, H.L.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1460 (1927).
- (16) Davies, J.W. y Harris, G.; *J. Chem. Soc.*, 3193 (1961)
- (17) Walling, C. y Buckler, S.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6032 (1955).
- (18) Hock, H. y Kropf; *Chem. Ber.*, 94, 1156 (1961).
- (19) Walling, C.; *Free RADicals in solution*; J.Wiley & Sons Inc. New York-London (1957).
- (20) Swern, D.; *Autoxidation and antioxidants*; Edited by W.O. Lundberg. Vol. 1, Interscience Publisher. New York (1961).
- (21) Berezin, Denisov y Emanuel; *The oxidation of cyclohexane*. Pergamon Press (1966).
- (22) Van Tiggelen, A; *Oxydations et combustions*. Publications de l'Institut francais du Petrole (1968).
- (23) Hoh, H. and ERnst, F; *Chem. Ber.* 92, 2716 (1959).
- (24) Hoch, H; Kropf, H. and Ernest, F; *Angew Chem.*, 71, 541 (1959)..
- (25) Willians, H. and Mosher, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2984 (1954).
- (26) Wawzonek, S.; Klimstra, P. and Kallio, R.; *J. Or. Chem.* 25 621 (1960).

- (27) Williams, H. and Mosher, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2987 (1954).
- (28) Suter, C.; *The Organic Chemistry of sulfur*; J. Wiley & Sons Inc. New York (1944). pag. 1-94.
- (29) Calhoun, G. and Burwell, R. jr; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6441 (1955).
- (30) Read, R. and Fredella, W.; *Drug and cosmetic Ind.*, 84, 178, 256 (1940).
- (31) Herman Liebhafsky and Sharkey, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 190 (1940).
- (32) Kokatnur, V. and Murray J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1432 (1941).
- (33) Wagner, C.; Smith, C. and Peters, E.; *Ind. Eng. Chem. Anal. ED.* 19, 976 (1947).
- (34) Wibaut, J.P.,; Van Leewen, M. and Vand der Waalsb; *Reac. Tran. Chim. Pays-Bar*, 73, 1033 (1954).
- (35) Mathews, J. and Patcham, J.; *Anal. Chem.* 1003 (1959).
- (36) Mair, R. and Graupner, A.; *Anal. Chem.*, 36, n° 1, 194-204 (1964).
- (37) Silbert, L. and Swern, D.; *Ana. Chem.*, 30, 385 (1958).
- (38) Griegee, R.; Schorrenberg, W. and Becke, J.; *Annalen*, 565, 7 (1949).
- (39) Althuller, A; Schwab, C. and Bare, M; *Anal. Chem.* 31, 1987 (1959)

- (40) Willits, C. Constantine; Ricciuti, M. and Swern, D; *Anal. Chem.* 24, 785 (1952).
- (41) Silbert, L.; Witnauer, L.; Swern, D. and Ricciuti, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3244 (1959).
- (42) Kieta, E. and Quackenbus, F; *Anal. Chem.*, 32, 1069 (1960).
- (43) Minkoff, G.; *Proc. Roy. Soc.*, 224, A 176 (1954).
- (44) Swern, D.; Witnauer, L.; Edoy, C. and Parker, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5537 (1955).
- (45) Kovner, M.; Karyakin, A. and Efimov, A.; *Optics and Spectroscopy*, 8, n° 1, 64 (1960).
- (46) Gribov, L. and Karyakin, A.; *Ibid*, 9, n° 5, 350 (1960).
- (47) Silver, L.S., Jacobs, Z.; Epalm, W.; Witnauer, L; Port, W. and Swern; *J. Polymer, Sci.*, 21, 161 (1956).
- (48) Yang, N. and Finnegan, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5845 (1958).
- (49) Lawesson, S. and Yang, N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4230 (1959).
- (50) Hassall, C.; *Organic Reactions*; vol, 9, Chapt. 3, J. Wiley and Sons, Inc. New York (1957).
- (51) Maruyama, L.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 102 (1961).
- (52) Kharsch, M. and Fono, A; *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 324 (1958).
- (53) Kharasch, M. and Fono, A.; *J. Org. Chem.*, 24, 606 (1959).

- (54) Kharasch, M.; Sosnovsky, G. and Yang, N.; *J. Am. Chem. Society*, 81, 5819 (1959).
- (55) Kochi, J; *J. Am. Chem. Soc.* 84, 774 (1962).
- (56) Braunworth, J. and Crosby, G; *J. Org. Chem.* 27, 2064 (1962).
- (57) Bolland, J; *Trans. Faraday. Soc.*, 42, 236 (1946).
- (58) *Ibid.*, 44, 669 (1948).
- (59) *Ibid.*, 46, 360 (1950).
- (60) Bolland, J.; *Proc. Roy. Soc.*, A 186, 218 (1946).
- (61) Bolland, J.; *Quart. Rev.*, 3, I (1949).
- (62) Talat-Erben and Onol.; *Canadian J. Chem.*, 38, 1154 (1960).
- (63) Parlant, C.; Serée de Roch, I. and Balaceanu, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2452 (1963).
- (64) Haber and Weiss; *Naturwiss*, 20, 948 (1932).
- (65) Barnard and Hargrave; *Anal. Chim. Acta. Chim. Acta*, 5, 476 (1951).
- (66) Uri; *Chem. Revs.*, 50, 375 (1952).
- (67) Davies and Feld; *J. Chem. Soc.*, 665 (1956).
- (68) Campbell and Coppinger; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1469 (1952).
- (69) Kharasch, Pauson and Nudenberg,; *J. Org. Chem.*, 18, 322 (1953).

- (69) Hock and Kropf; *Chem. Ber.*, 91, 1681 (1958).
- (71) Criegee and Puling; *Chem. Ber.*, 88, 712 (1955).
- (72) Italo Pasquow; *La Chim. e l'Indus.*; vol. 44, n° 7, Luglio (1962).
- (73) *Chem. Eng. News*, 39, n° 6, 37 (1961).
- (74) *Chem. Eng. News*, 38, n° 47 (1960).
- (75) Landau, R. and Simon, R.; *Chem. & Ind.*, 70 (1962).
- (76) Uri, N; *Nature*, 187, 746 (1960).
- (77) Toland, H.; Lafforte, S.; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 841 (1961).
- (78) Muench, W.; Notarbartolo, L. and Silvestrig,; *Brev. Ital.*, 603, 606 (1959).
- (79) Muench, W.; *Chimica e Industria*, 44, 636 (1962).
- (80) *Chem. Eng. News*, 38, n° 11, 35 (1960).
- (81) Kaeding, W.; Lindblom, R.; Temple, R.; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 805 (1961).
- (82) Maffezzoni, U and Alneri, E.; *Chimica e Industria*, 44, 631 (1962).
- (83) Brill, W.; *Ind. Eng. Chem.*, 52, 837 (1960).
- (84) Criegee, R.; "Herstellung und Umwandlung von Peroxyden" .
In Meuben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4^a ed.
Veb. George Thieme Verlag, Stuttgart (1952).

- (85) Properties and essential information for the safe handling and use of benzoyl peroxide. *Chemical Safety data Sheet SD-81*, Manufacturing Chemists Assoc., Washington, D.C. (1960).
- (86) Noller, O. and Bolton, D; Preprint 142nd, ACS Meet., Atlantic City N.J. (1962).
- (87) Floyd, E. et Al.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 19, 205 (1958).
- (88) Strong, W.; *Ind. Eng. Chem., Prod. & Develop.*, 3, 264 (1964)
- (89) Strong, W.; *Ind. Eng. Chem.*, 56 (12) 33 (1964).
- (90) Witkop, B. and Patrick; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2196 (1951).
- (91) Takahaski, T.; *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, 57, 363 (1954). C.A. (1955) 15789 d.
- (92) Varfolomeeva, E.; *Ukrain. Khim. Zhur.*, 21, 215 (1955), C.A. (1956) 3093 f.
- (93) Hock, H. and Kropf, H.; *Angew. Chem.*, 69, 313 (1957).
- (94) *Brit. Pat.* 630.286 (10-10-49); C.A. 1950, 4489 d.
- (95) U.S. Pat. 2.547.938 (10-4-51); C.A. 1951, 8042 c.
- (96) U.S. Pat. 2.577.768 (11-12-51); C.A. 1952, 71219.
- (97) U.S. Pat. 2.619.509 (25-11-52); C.A. 1953, 10553 f.
- (98) U.S. Pat. 2.613.227 (7-10-52); C.A. 1953, 11246 f.
- (99) U.S. Pat. 2.629.744 (24-2-53); C.A. 1954, 723 i.
- ((100) U.S. Pat. 2.632.026 (17-2-53); C.A. 1954, 2101 d.

- (101) U.S. Pat. 2.681.936 (22-6-54); C.A. 1955, 6997 f.
- (102) *Brit. Pat.* 711.392 (30-6-54); C.A. 1955, 11703 g.
- (103) *Brit. Pat.* 745.128 (22-2-56); C.A. 1956, 16854 g.
- (104) *Brev. Ital.* 529.752 (25-6-55); *Chimica e Industria* 40, 847, (1958).
- (105) Kruzhalov, B. and Sergeyev, P.; *Khím. Nauka I Prom.* 1 287 (1956).
- (106) *Petrol. Refiner*, 32, 154 (1953).
- (107) Ivanov, K. and Savinova, V.; *Zhur. Prikl. Khím.*, 8, 64 (1935).
- (108) Le mecanisme de l'oxidation. *Institut International de Chimie Solvay*. Bruxelles (1950).
- (109) Wibaut, J. and Strang; *Proc. Kon. Neder Akad, Wet.*, 54B 102 (1951).
- (110) Hargrave and Morris, A.; *Trans. Faraday. Soc.*, 52, 89 (1956).
- (111) Uri, H.; *Nature* 117, 1177 (1956).
- (112) Russel,; *J. Chem. Soc.*, 36, 111 (1959).
- (113) Denisov, Et.; *Doklady Akad, Nauk. SSSR*.
- (114) Bolland, J.; *Proc. Roy. Soc.*, A186, 48 (1946).
- (115) Bamford, C. and Dewar, M.; *Proc. Roy. Soc.*, A198, 252 (1949).

- (116) Max and Deatherage; *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, 128, 110 (1951).
- (117) Miller and Mayo; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1017 (1956).
- (118) Bateman, L. H. and Morris, A.; *Disc. Faraday. Soc.*, 14, 190 (1953).
- (119) Kern, W. and Willersin, H.; *Angew. Chem.*, 67, 573 (1955).
- (120) Kern W. and Willersin, H.; *Makromol. Chem.*, 1, 1 (1956).
- (121) Bateman and Gee.; *Proc. Roy. Soc. A*195, 391 (1948).
- (122) Bateman and Gee; *Trans. Faraday. Soc.*, 47, 155 (1951).
- (123) Bateman, Bolland and Gee; *Ibid.* 274 (1951).
- (124) Slawinski; *Intern. Chem. Eng. Jan.* 160 (1966).
- (125) Cook, J; *J. Chem. Soc.*, 1774 (1938).
- (126) Hawkins, E. and Young, D.; *J. Chem. Soc.*, 2804 (1950).
- (127) Lombard, R; *Bull. Soc. Chim.*, 36, (1956).
- (128) Bawn and Sharp, J.; *J. Chem. Soc.*, 1865 II (1957)
- (129) Dean, M. and Skirrow, G.; *Trans. Faraday. Soc.*, 54, 849 (1958).
- (130) Emanuel and Denisov, E.; *Uspekhi.*, 29, 1409 (1960).
- (131) Burger, J. and Meyer, C.; *R. Acad. Sci.*, 252, 2235 (1961).
- (132) Bacon, R.; *Chem. and Ind.. Jan* 6, (1962).

- (133) *Svensk. Kim. Tidskrift.*, 75, 6-7, 343-366 (1963).
- (134) Hatch, L.F.; *Hidrocarbon Processing*, 101, march (1970).
- (135) Harry F. Keag and Howard S. Mc.Cullough; *Ind. and Eng. Chem.*, 45, 2-14 (1953).
- (136) Farmer and Michael,; *J. Chem. Soc.* 513 (1942).
- (137) Vanderberg; *Ind. Eng. chem.*, 41, 1592 (1949).
- (138) Mitchell, J.M. Spolsky; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1592 (1949).
- (139) Walling, C. and Yu-Wei-Chang; *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4978 (1954).
- (140) Harvey Alter; *Ind. Eng. Chem.*, 121 (1960).
- (141) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 525A - Spain.
- (142) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 52F- - Spain.
- (143) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 731- Spain.
- (144) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 741- Spain.
- (145) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 772- Spain.
- (146) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 774- Spain.
- (147) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 778- Spain.
- (148) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 789- Spain.
- (149) Halcon Intern. Inc. Pat. Ref.: Case 790- Spain.
- (150) Halcon Interna. Inc. Pat. Ref.: Case 792- Spain.